

平成27年度 修士論文

コンプトン散乱を用いたリチウムイオン二次電池における
局所反応分布のオペランド測定

指導教員 櫻井 浩 教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム

石川 泰己

目次

第 1 章	序論	
	1-1 背景	2
	1-2 目的	4
第 2 章	原理	
	2-1 コンプトン散乱	5
	2-2 S-parameter	11
第 3 章	実験	
	3-1 SPring-8 BL08W	19
	3-2 実験装置	20
	3-3 実験方法	23
	3-3-1 放電・充電状態での 1 次元測定	23
	3-3-2 放電・充電状態での面内分布測定	25
第 4 章	結果・考察	
	4-1 放電・充電状態での 1 次元測定	28
	4-2 放電・充電状態での面内分布測定	35
第 5 章	結論	65
	参考文献	66
	謝辞	67

第 1 章序論

1-1 背景

環境汚染が問題になっている中、自動車からの排気ガスは地球温暖化問題に大きく関わる原因のひとつである。この排気ガスを抑制する方法のひとつとして積層型ラミセル、巻き型電池を搭載した電気自動車およびプラグインハイブリッド自動車が注目されている。プラグインハイブリッド自動車は Li イオン二次電池を用いたモーターがガソリンエンジンとの組み合わせにより電力貯蔵用電源として用いられる。

これにより平均放電電圧が 3.6 V と高く原理的に最もエネルギー密度が高く小型で軽量のエコ機能の高い Li イオン二次電池の需要が高まっている。

Table1-1 は電気自動車用二次電池ロードマップである。2012 年度末ではエネルギー密度が 60～100 Wh/kg となっているが、将来 2030 年には 500 Wh/kg になることが期待されている。

Table1-1 二次電池技術開発ロードマップ 2013[1]

EV用二次電池ロードマップ	2012年度末	2020年	2030年
エネルギー密度 (走行距離)	60～100 Wh/kg (120～200 km)	250 Wh/kg (250～350 km)	500 Wh/kg (500 km)

しかし、Li イオン二次電池の大型化の問題点として、電極の面積化やハイレート充放電により面方向電位・電流分布が発生する。この電位分布により、電極のある領域で過充電状態になる。過充電状態では望ましくない反応が起こり電極劣化、発火などにより重大事故につながる危険性がある。Li イオン電池をより高寿命で高安全性を有する電池にするには Li イオン電池内の Li の濃度、化学状態の把握が非常に重要となる。

コンプトン散乱法の先行研究により、コンプトン散乱 X 線強度から Li 分布の可視化に成功している。Fig.1-1 にコイン型二酸化マンガンリチウム電池 CR2023 の透過 X 線像とコンプトン散乱実験から得られた 3 次元グラフィックスを照らし合わせ、放電過程のコンプトン散乱強度の反応分布の様子を図示した。分布図は放電により、リチウムが正極（二酸化マンガン）へ拡散し、それに伴いセパレータの位置が負極方向に押し上げられていることが観察できる。しかし、物質による X 線吸収のために Li 濃度を定量できないという問題が挙げられている。

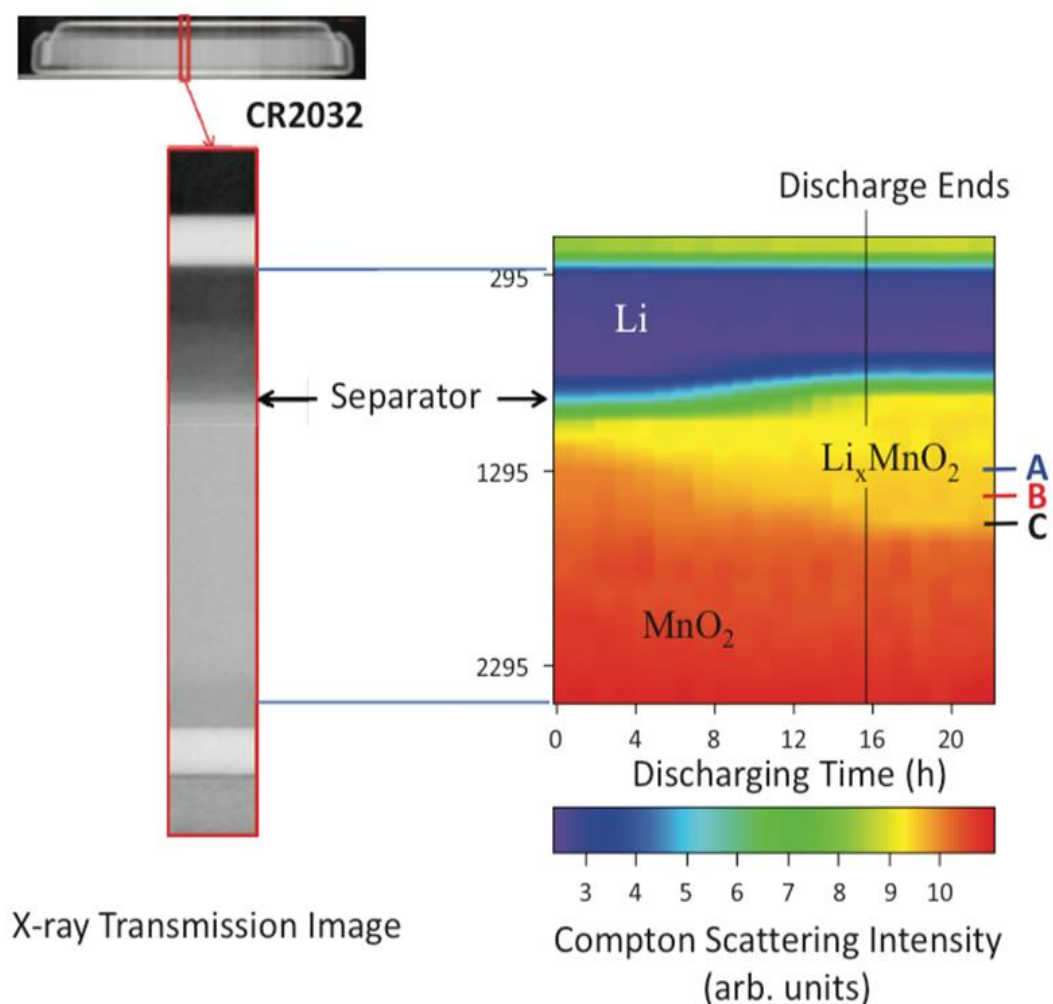


Fig.1-1 コイン型二酸化マンガンリチウム電池の放電過程[2]

1-2 目的

本研究では、コンプトン散乱法から得られたコンプトンプロファイルより、**S** パラメータのオペランド解析を行い市販のコイン型リチウムイオン二次電池 (VL2020) の **Li** イオン濃度の分布を求めることを目的とした。

第 2 章原理

2-1 コンプトン散乱^[3,4,5,6,7,8]

コンプトン効果は高エネルギーフォトンと電子との非弾性散乱に基づく現象である。静止している電子を考えた場合、ある角度へ散乱される光子は運動量保存則とエネルギー保存則により、決まったエネルギーで観測される。そのため、コンプトン散乱された X 線は、エネルギースペクトル上で 1 本のピークとして観測される。散乱 X 線より得られるエネルギースペクトルは散乱断面積に比例する。

コンプトンプロファイルは結晶内電子の運動量分布 $n(\mathbf{p})$ の散乱ベクトルを一次元に投影したものとして定義され、下に示す式(2-1-1)のように表される。散乱ベクトルは Z 軸に平行である。

$$J(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n(\mathbf{p}) dp_x dp_y \quad (2-1-1)$$

$J(p_z)$ の積分はユニットセル内の電子総数である。ここで、

$$n(\mathbf{p}) = |\Phi(\mathbf{p})|^2 \quad (2-1-2)$$

$$\Phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-1-3)$$

であり、 $\Phi(\mathbf{p})$ は運動量空間での電子の波動関数であり、これは実空間の波動関数 Ψ をフーリエ変換したものである。よって、コンプトンプロファイルは電子の波動関数と直結した測定量である。このとき、非相対的運動量 p_z は式(2-1-4)で表される。

$$p_z = \frac{E_2 - E_1 + (E_2 \cdot E_1 / mc^2)(1 - \cos\varphi)}{\sqrt{E_1^2 + E_2^2 - 2E_1 E_2 \cos\varphi}} \times \frac{1}{\alpha} \quad (2-1-4)$$

ここで、式(2-1-4)中の E_1 は入射 X 線エネルギー、 E_2 は散乱 X 線エネルギー、 mc^2 は電子の静止エネルギー(511 keV)、 φ は散乱角 $^\circ$ 、 $\frac{1}{\alpha}$ は微細構造定数(137)である。

また、相対論的運動量 P_z は式(2-1-5)で表される。

$$P_z = \left[\frac{|q|}{2} + \frac{(E_2 - E_1)}{2} \sqrt{1 + \frac{2mc^2}{E_1 E_2 (1 - \cos \varphi)}} \right] \cdot \frac{1}{\alpha mc^2} \quad (2-1-5)$$

式(2-1-5)中の $|q|$ は式(2-1-6)で表される。

$$|q| = \sqrt{E_2^2 + E_1^2 - 2E_1 E_2 \cos \varphi} \quad (2-1-6)$$

非相対論的運動量 p_z と相対論的運動量 P_z は Fig.2-1-1 のように表される。このとき、入射 X 線エネルギー115.6 keV、散乱 X 線エネルギー85~105 keV、散乱角 90 ° として計算している。Fig.2-1-1 からわかるように、非相対論的運動量と相対論的運動量のグラフはほとんど重なっている。よって、どちらを採用しても相違は無いと考えられる。そのため、この先の計算では、式がより簡潔である非相対論的運動量の式を使用した。

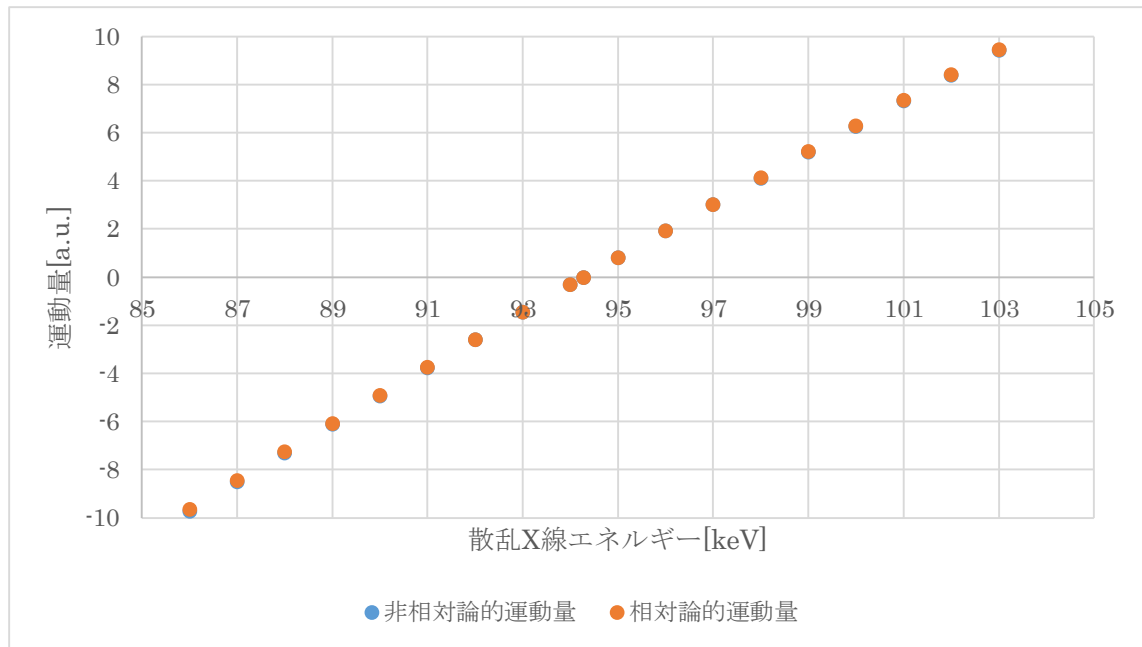


Fig.2-1-1 非相対論的運動量と非相対論的運動量

ここで、相対論的散乱断面積 $\left(\frac{d^2\sigma}{dE_2 d\Omega}\right)_{charge}$ は、式(2-1-7)で表される。(2-1-7)

中の、 r_0 は電子の古典半径、 $E_e(p_z)$ は式(2-1-8)、 $\tilde{X}(|p_z|)$ は式(2-1-9)で表す。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dE_2 d\Omega}\right)_{charge} = \frac{r_0^2 E_2}{2 E_1 |q| E_e(p_z)} \cdot \tilde{X}(|p_z|) \quad (2-1-7)$$

$$E_e(p_z) = mc^2 \sqrt{1 + (\alpha p_z)^2} \quad (2-1-8)$$

$$\tilde{X}(|p_z|) = \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_2}{R_1} + 2(mc^2)^2 \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) + (mc^2)^4 \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)^2 \quad (2-1-9)$$

式(2-1-7)中の R_1 は式(2-1-10)、 R_2 は式(2-1-11)で表す。

$$R_1 = E_1 \left(E_e(p_z) + \frac{(E_1 E_2 \cos \varphi) p_z}{|q|} \alpha mc^2 \right) \quad (2-1-10)$$

$$R_2 = R_1 - E_1 E_2 (1 - \cos \varphi) \quad (2-1-11)$$

また、非相対論的散乱断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega_2 d\hbar\omega_2}$ は式(2-1-12)で表される。 $J(p_q)$ はコンプトンプロファイル、 \hbar はプランク定数、 m は電子の静止質量、 q は式(2-1-6)で表される。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_2 d\hbar\omega_2} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega_2}\right)_{Th} \left(\frac{m}{\hbar q}\right) \cdot J(p_q) \quad (2-1-12)$$

このとき、式(2-1-12)中のトムソン散乱における微分断面積 $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega_2}\right)_{Th}$ は式(2-1-13)で表される。 e_1, e_2 は偏光ベクトルである。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega_2}\right)_{Th} = r_0^2 \left(\frac{E_2}{E_1}\right) |e_1 \cdot e_2|^2 \quad (2-1-13)$$

しかし、今回コンプトンプロファイルの計算において、散乱断面積の補正を行っていない、Fig.2-1-2 に式 (2-1-7) ,(2-1-12)より計算された散乱断面積のグラフを示す。このとき、入射 X 線エネルギーは 115.6 keV、散乱角は 90 °、散乱 X 線エネルギーは 50~149 keV であり、運動量は Li の電子運動量にかかわる、 -10~+10 の範囲のみに注目し、運動量 0 のとき散乱断面積が 1 となるよう係数をかけた。Fig.2-1-2 で表されるように、散乱断面積は相対論的、非相対論的、どちらの場合でも電子運動量 0 付近において直線で近似でき、ここでコンプトンピークが左右対称となるためグラフの左右を重ね合わせると平均して X 軸に平行な直線となり一様な数値として打ち消されるため、散乱断面積については無視できるものとした。

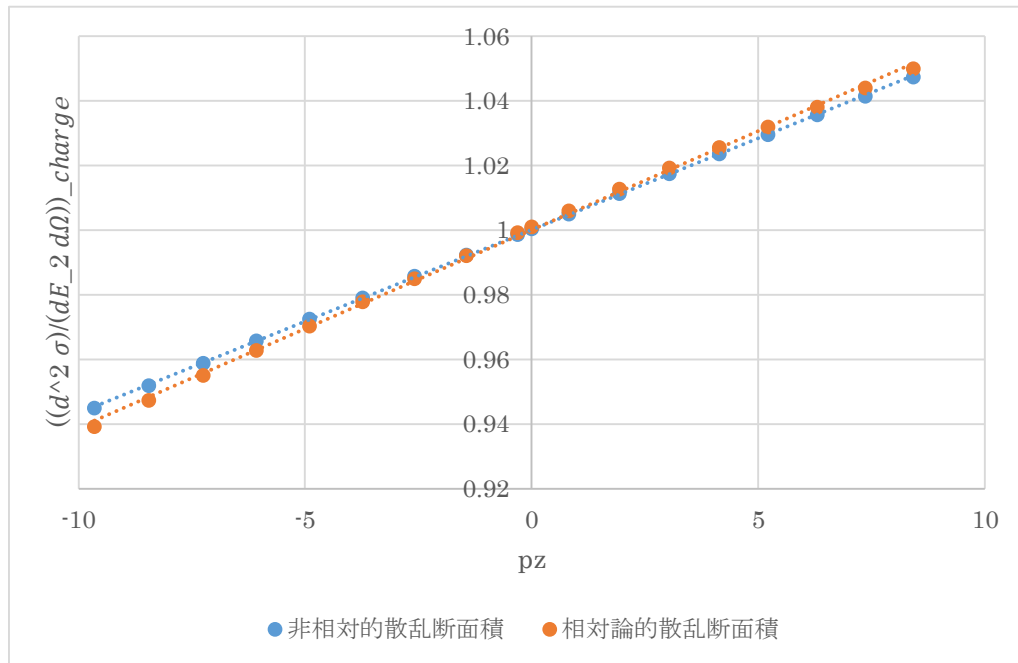


Fig.2-1-2 散乱断面積

また、吸収係数 $\mu \text{ cm}^{-1}$ は式(2-1-14)で表す。

$$\mu = n\sigma \quad (2-1-14)$$

式(2-2-14)中の σ は σ_{tot} であり、式(2-1-15)で表される。

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ph} + \sigma_C + \sigma_{el} \quad (2-1-15)$$

式(2-2-15)中の σ_{ph} 、 σ_c 、 σ_{el} はそれぞれ、光電効果、弾性散乱断面積、非弾性散乱断面積における係数であり、式(2-1-16)で求められる。

$$\ln \sigma = \sum_{i=0}^3 A_i (\ln E)^i \quad (2-1-16)$$

式(2-2-16)中の A_0, A_1, A_2, A_3 は、光電効果、弾性散乱断面積、非弾性散乱断面積より与えられるエネルギーであり、 E は散乱 X 線エネルギーである。また、式(2-1-17)中の n は密度 ρ 、アボガドロ数 N_A 、原子量 M_A で表され、式(2-1-17)にこれを示す。

$$n = \rho \frac{N_A}{M_A} \quad (2-1-17)$$

このとき、吸収断面積は試料の厚さを $T\text{cm}$ として、式(2-1-18)で表される。

$$\frac{I_0}{I} = \exp(-\mu T) \quad (2-1-18)$$

Fig.2-1-3 に式 (2-1-18) より計算された試料厚さ 0.1、0.5、1.0、2.0 cm のときの LiMn_2O_4 の吸収断面積のグラフを示す。このとき、散乱 X 線エネルギーは 50~149 keV であり、運動量は Li の電子運動量にかかわる、-10~+10 の範囲のみに注目し、運動量 0 のとき散乱断面積が 1 となるよう係数をかけた。

また、アボガドロ数を 6.02×10^{23} とし、それぞれの原子量、 LiMn_2O_4 の密度を $2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ として各原子に密度を割り当てた値 ρ 、 A_0, A_1, A_2, A_3 は Table2-1 に示す。

Fig.2-1-3 で表されるように、吸収断面積は電子運動量 0 付近において直線で近似できるため、散乱断面積と同様に無視できるものとした。

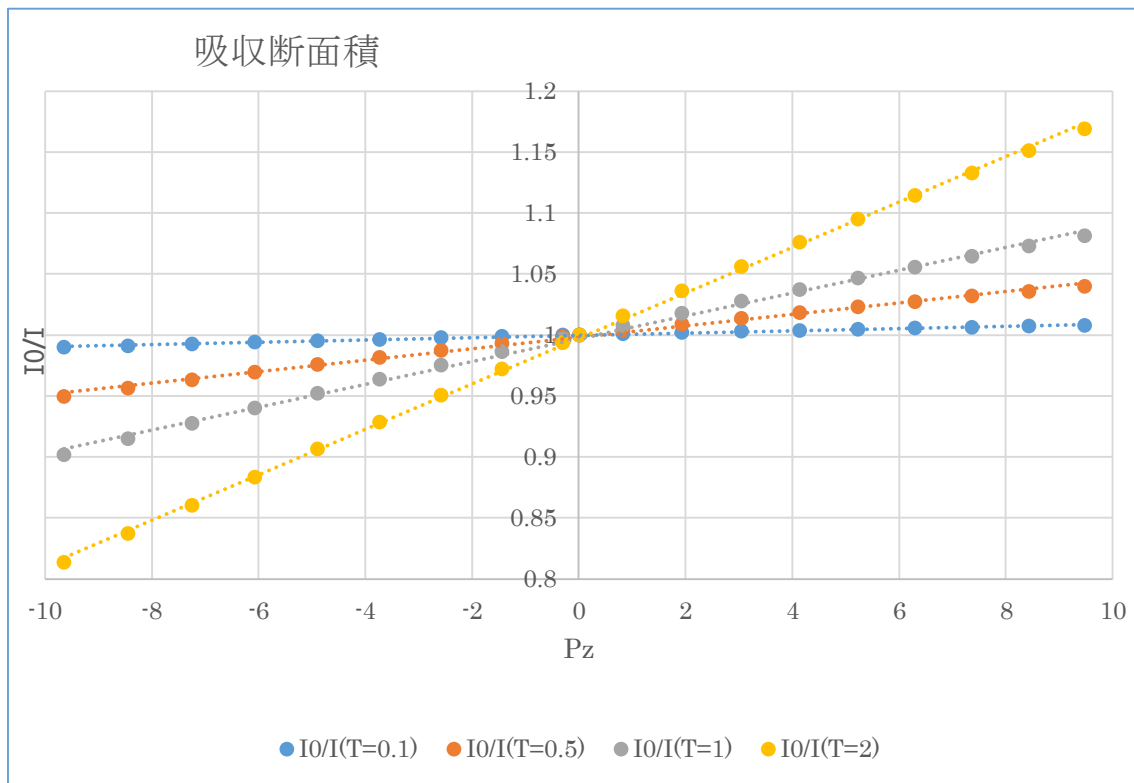


Fig.2-1-3 LiMn_2O_4 の吸収断面積

Table2-1 Li,Mn,O の原子量、密度、 A_0, A_1, A_2, A_3

	原子量	密度	Ai	光電効果	弾性散乱	非弾性散乱
Li	6.94	0.0837	A1	7.7537	1.34366	-1.09E+00
			A2	-2.81801	1.82E-01	1.03E+00
			A3	-2.42E-01	-4.24E-01	-1.90E-01
			A4	2.63E-02	2.66E-02	7.80E-03
Mn	54.9	1.32	A1	1.49E+01	5.84604	-2.47E-01
			A2	-1.79872	2.14E-01	1.50E+00
			A3	-2.84E-01	-3.60E-01	-2.39E-01
			A4	2.22E-02	1.91E-02	8.93E-03
O	16	0.772	A1	1.17E+01	3.77239	-1.74E+00
			A2	-2.57229	-1.49E-01	2.18E+00
			A3	-2.06E-01	-3.07E-01	-4.49E-01
			A4	1.99E-02	1.67E-02	2.65E-02

2-2 S-parameter

コンプトンプロファイルは運動量 0 a.u.のところにピークを持ち、0 a.u を中心に左右対称となっている。また、コンプトン散乱 X 線強度ではこのエネルギーの積分値として評価するのに対して、S-parameter ではエネルギー分布の形（ラインシェイプ）から評価している。Fig.2-2-1 に S-parameter の原理図を示した。Fig.2-2-1 のコンプトンプロファイルにおいて、S-Parameter は中央部分の積分値 H_0 と裾野部分の積分値 W_0 の比で定義する。しかし、実験で得られるコンプトンプロファイルには、バックグラウンドの影響が含まれる。そこで、Fig.2-2-2 のように中央部分の積分値のバックグラウンドを B_H 、裾野部分のバックグラウンドを B_W とし、 H_0 、 W_0 からバックグラウンドを除いた積分値 H と W を用いて、S-Parameter を(2-2-1)式で定義する。

$$S = \frac{H_0 - B_H}{W_0 - B_W} = \frac{H}{W} \quad (2-2-1)$$

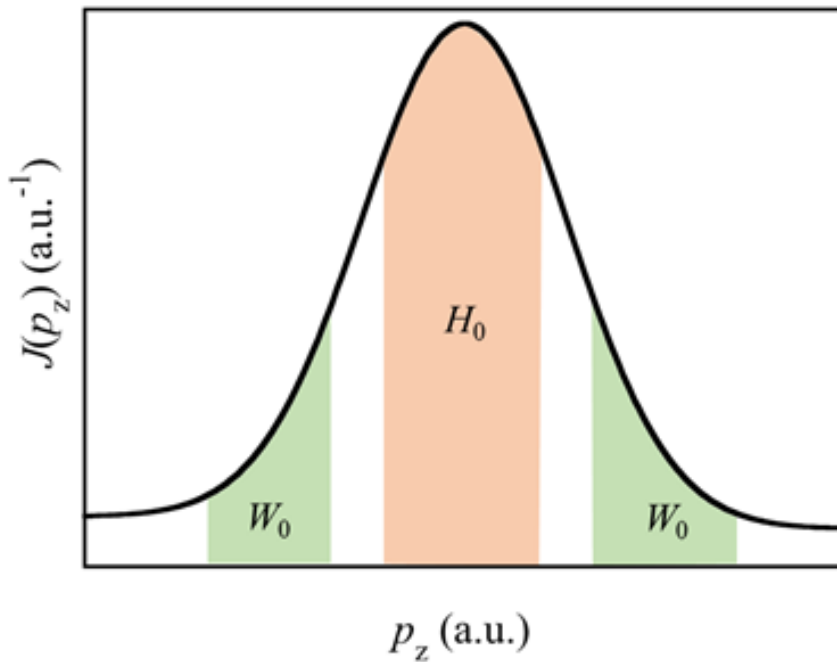


Fig.2-2-1 S-parameter の原理図

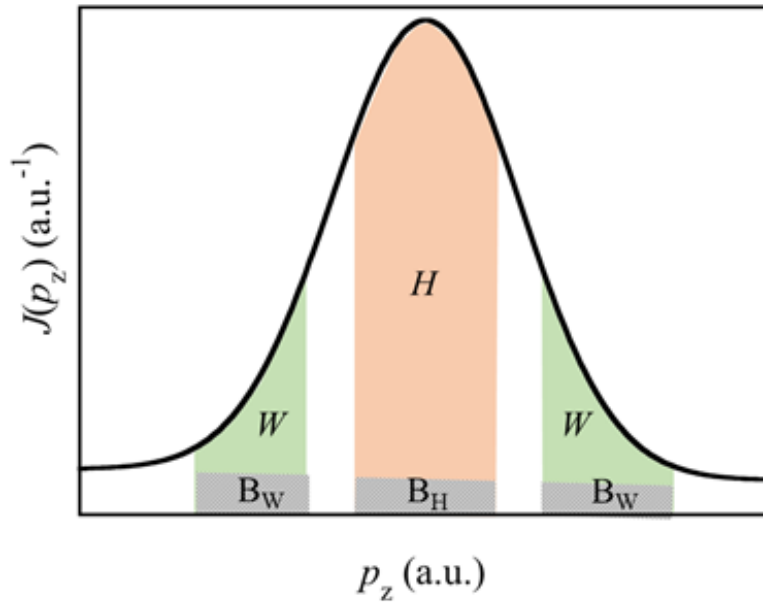


Fig.2-2-2 積分値 H,W とバックグラウンド B_H, B_W

H_0 、および W_0 の積分範囲は、 $[h, wL, wU]$ パラメータに運動量単位の数値を入力することで指定する。ただし、実験から得られるコンプトンプロファイルは、8192 チャンネルの実数値で区切られた離散的なデータである (Fig.2-2-3)。そこで、積分値を計算する際、(2-2-2)式、および(2-2-3)式を用いて入力した運動量を、それぞれのチャンネル数 $[chU, cwL, cwU]$ に変換する。なお、プログラム上では、スプライン補間によりチャンネル数を算出している。

$$E_2 = \frac{E_1 \left\{ (1-A^2) + (C+A^2)B \right\} \pm AE_1 \sqrt{B \left\{ 2(1-A^2) + (C+2)CB + A^2B \right\}}}{1-A^2 + (2+CB)CB} \quad (2-2-2)$$

ただし、 $A = \frac{p_z}{mc}$ 、 $B = 1 - \cos \theta$ 、 $C = \frac{E_1}{mc^2}$ とする。

$$ch = \frac{E_2 - b}{a} \quad (2-2-3)$$

ここで、 p_z は運動量、 E_1 は入射 X 線エネルギー、 E_2 は散乱 X 線のエネルギーである。 θ は散乱角である。 mc^2 は電子の静止質量エネルギー ($mc^2 = 510.998902$ keV) であり、 mc は微細構造定数 ($mc = 137.0359976$) である。 a 、 b は、それぞれエネルギー校正式の 1 次の係数と 0 次の係数]である。

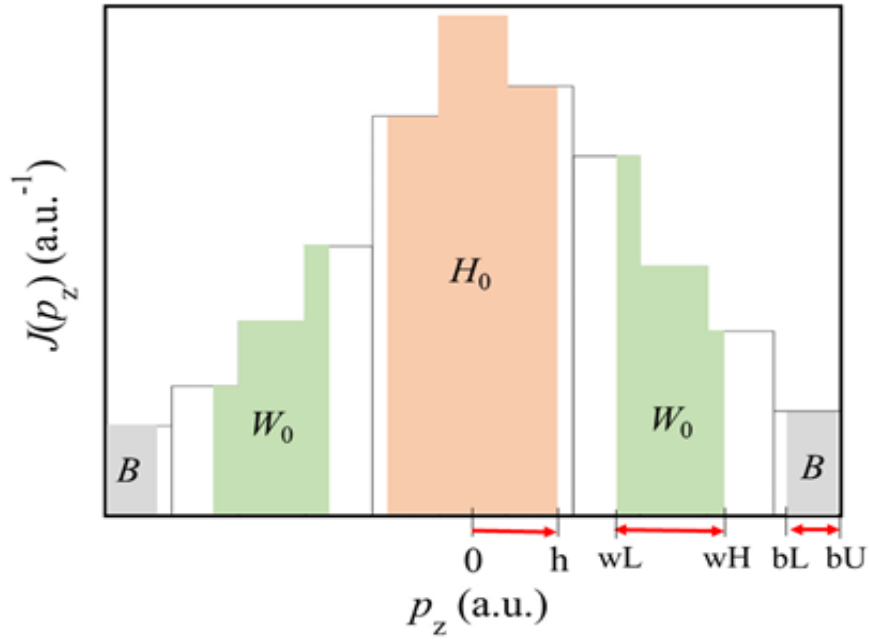


Fig.2-2-3 離散的なコンプトンプロファイル

(2-2-2)、(2-2-3)式より得られるチャンネル数は整数値である。そのため、積分値を計算する際、変換されたチャンネル数によって Fig.2-2-4, Fig.2-2-5 のように場合分けをする。ここでは、 H_0 の算出を例にとり説明をする。

(a) $i+(n+0.5) < \text{chU} < i+(n+1)$ のとき

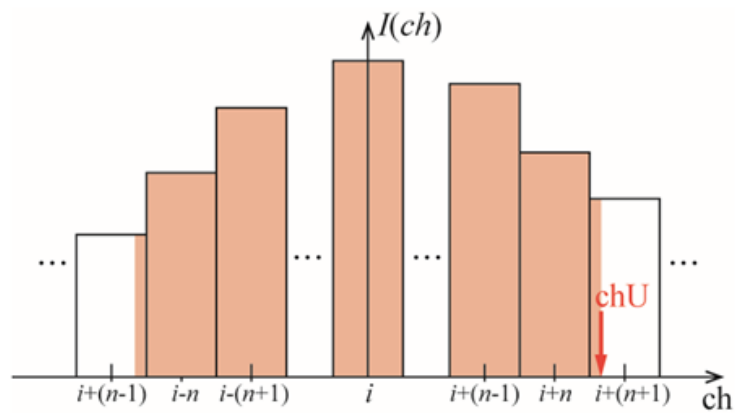


Fig.2-2-4 chU の値による場合分けの例(a)

(b) $i+n < \text{chU} < i+(n+0.5)$ のとき

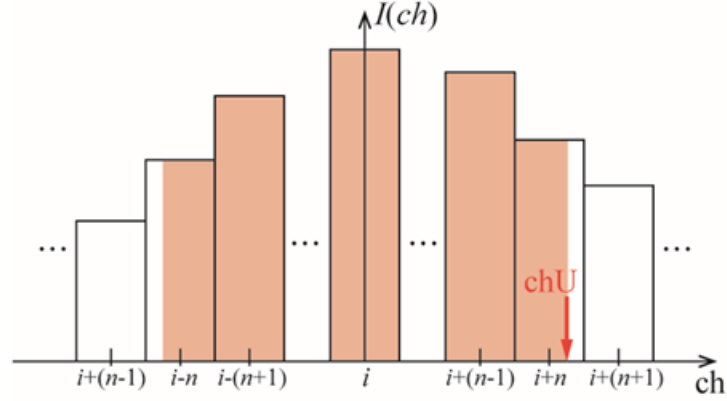


Fig.2-2-5 chU の値による場合分けの例(b)

(a)、(b)の場合において、 H_0 を(2-2-4)式、および(2-2-5)式により計算する。

(a) $i+(n+0.5) < \text{chU} < i+(n+1)$ のとき

$$H_0 = \sum_{ch=i-n}^{i+n} I(ch) + I(i+(n+1)) \cdot (\text{chU} - i - n - 0.5) + I(i-(n+1)) \cdot (\text{chU} - i + n + 0.5) \quad (2-2-4)$$

(b) $i+n < \text{chU} < i+(n+0.5)$ のとき

$$H_0 = \sum_{ch=i-n+1}^{i+n-1} I(ch) + I(i+n) \cdot (\text{chU} - i - n + 0.5) + I(i-n) \cdot (\text{chU} - i + n - 0.5) \quad (2-2-5)$$

ここで、 I はコンプトン散乱 X 線強度、 i は $p_z=0$ (a.u.) に対応するチャンネル数、 n は項数である。 chU は h のチャンネル数である。なお、 W_0 についても同様の考え方で積分値を計算する。

BW と BH についてバックグラウンドの積分範囲は、Fig.2-2-3 のようにパラメータ bL , bU によって指定し、(2-2-6) 式によってチャンネルあたりのバックグラウンドの平均値 bn を算出する。

$$\text{bn} = \frac{\sum_{ch=\text{cbL}}^{\text{cbU}} I(ch) + \sum_{ch=\text{cbL}}^{\text{cbU}} I(ch)}{2(\text{cbU} - \text{cbL})} \quad (2-2-6)$$

ここで、 cbL と cbU は、 bL , bU のチャンネル数である。

B_H と B_W は(2-2-7)、(2-2-8)式より求める。

$$B_H = bn \cdot 2chU \quad (2-2-7)$$

$$B_W = bn \cdot 2(cwU - cwL) \quad (2-2-8)$$

以上より、(2-2-4) または (2-2-5) 式と (2-2-7)、(2-2-8) 式などを用いて (2-2-1)式からパラメータ S を算出する。

Fig.2-2-6 はリチウムの濃度を 0~1 の範囲で 0.2 ずつ変化させた時の理論のコンプトンプロファイルである。このグラフの運動量 $p_z=2$ a.u.に着目すると、 $p_z=2$ a.u.を境界に $p_z<2$ ではコンプトンプロファイル $J(p_z)$ の値が異なるが、 $p_z\geq 2$ では値が等しくなっていることがわかる。ここから、リチウムの寄与の有無についての境界を決める h の値は $h\geq 2$ であればよいと考えられる。

Fig.2-2-7 はリチウムの原子モデルのコンプトンプロファイルである。このコンプトンプロファイルの運動量 p_z に着目すると、およそ $p_z=-2\sim+2$ a.u.の範囲でコンプトンプロファイルの値が大きく変化していることがわかる。また、リチウムのコンプトンプロファイルがおよそ $p_z=-5\sim+5$ a.u.の範囲に存在していることがわかる。ここで、化学結合に伴うリチウムの運動量変化を考慮して S-parameter の h の値を $h=6$ a.u.に設定する。

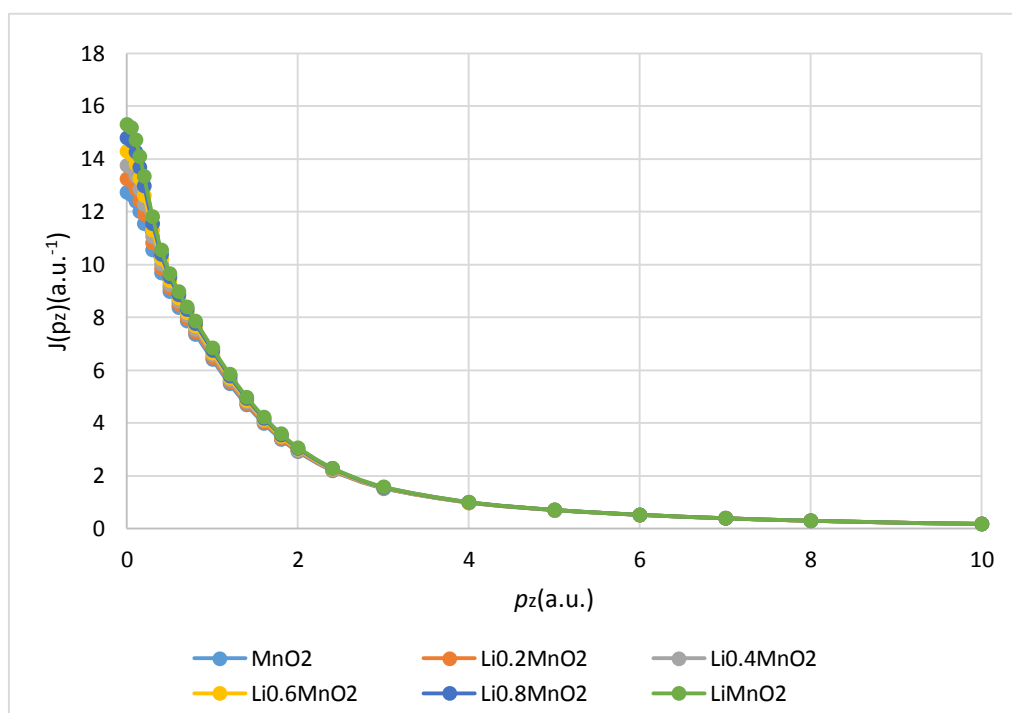


Fig.2-2-6 コンプトンプロファイル(Li_xMnO_2)[15]

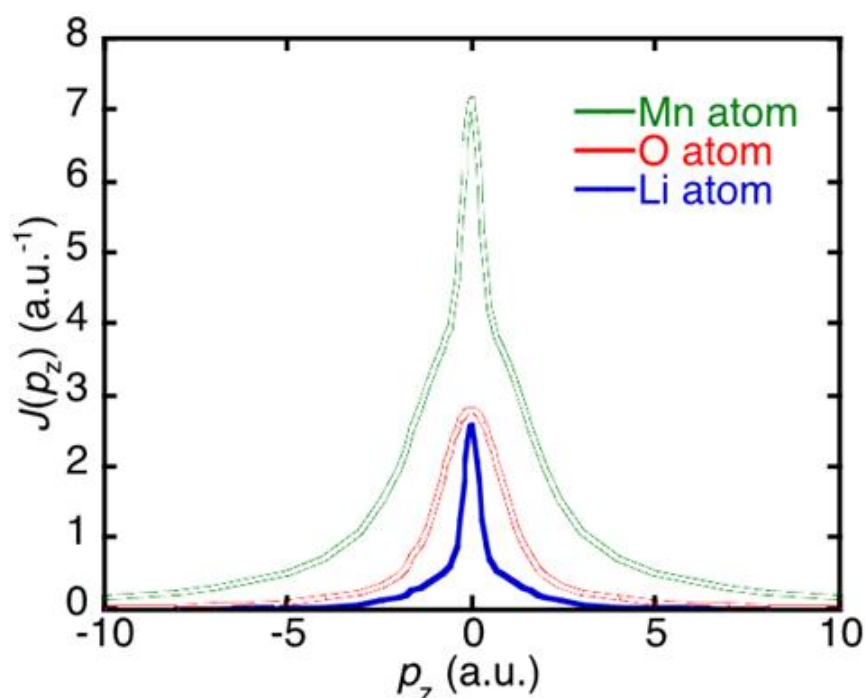


Fig.2-2-7 リチウムの原子モデルのコンプトンプロファイル

また、S-parameter の妥当性を確かめるために Fig.2-2-8 に理論計算から求めた $h=6$ a.u. での S-parameter と $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ のリチウム濃度の関係を示した。ここから S-parameter とリチウム濃度は線形関係にあるということが確認できた。よって、以後 S-parameter 解析を使用していく。

S-parameter 解析を用いる利点を述べる。コンプトン散乱 X 線強度は測定試料内部における入射 X 線の減衰の影響を受けるのに対して S-parameter はこの影響を受けない。これにより、S-parameter では高精度の解析が可能になる。

本計測で用いる Ge 半導体 X 線検出器は全エネルギー領域の X 線を均等に計測するため、コンプトン散乱 X 線スペクトルは試料内における入射 X 線減衰率の変化による影響は受けない。すなわち、コンプトン散乱 X 線ラインシェイプのピーク部分の面積(H)とテールの部分の面積(W)の比で与えられる S-parameter は入射 X 線減衰率に依存することはない。したがって S-parameter はコンプトン散乱 X 線強度に比べて、より正確に Li の濃度を表すことができる。

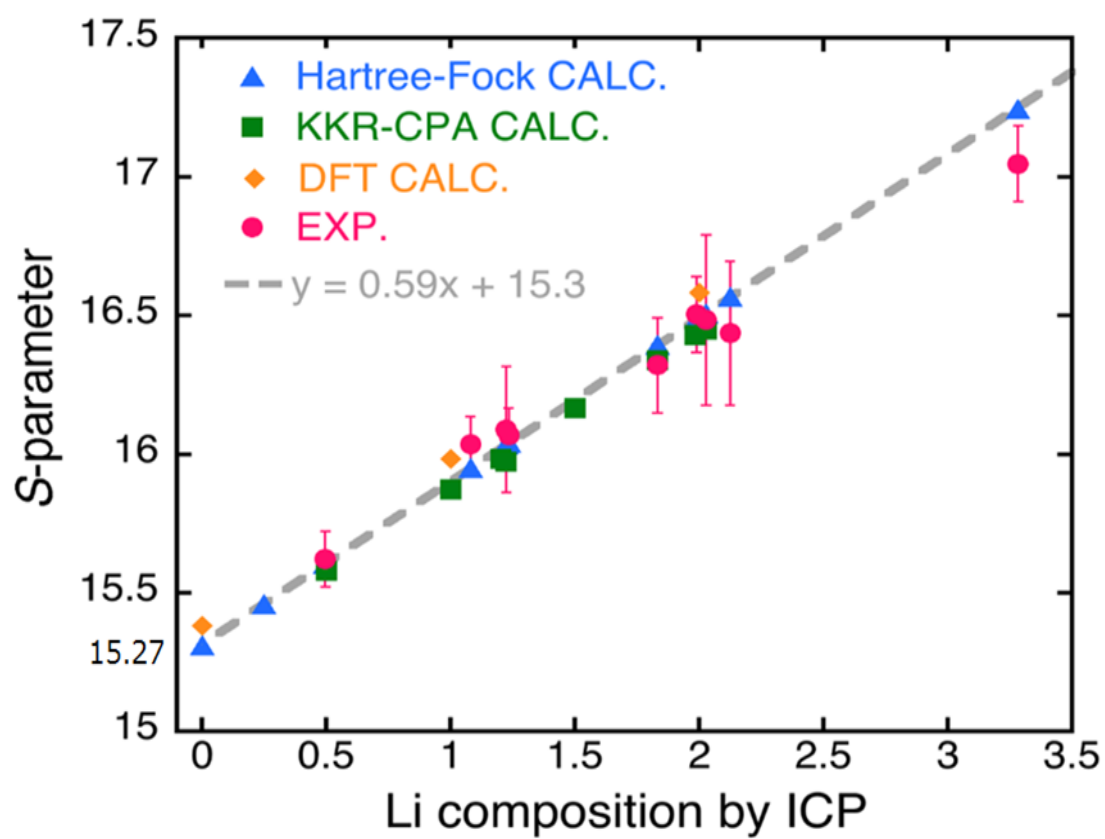


Fig.2-2-8 理論の S-parameter と Li 濃度の関係($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)(h=6 a.u.)

第3章実験

3-1 コンプトン散乱実験施設(SPring-8 BL08W)

コンプトン散乱実験は、兵庫県の播磨科学公園都市内にある大型放射光施設 SPring-8 の BL08W のステーション A にて行った。

BL08W は 100～120 keV および 180～300 keV のエネルギー範囲中の直線的あるいは楕円形に偏光された X 線を用いたコンプトン散乱分光学のために設計されている。分光学は、物質のフェルミ面および磁気に関する研究に広く適用されている。

ビームラインは 2 つの実験ステーションに分かれる。ステーション A は、楕円偏光した X 線を使用し、高い統計精度を必要とする磁気コンプトン散乱実験用として設計されている。115keV の X 線の使用は、5f 軌道物質までの実験を可能とする。また、300keV となると、すべての物質の測定を可能にする。最大磁場 3T、最小変極時間 5 秒である超電導磁石が磁気コンプトン散乱実験用に準備されている。10 個の受素子から成る Ge 半導体検出器も 300keV の X 線を使用した実験のために用意されている。

さらに、このビームラインでは高エネルギーブラッグ散乱、高エネルギー磁気散乱、高エネルギー X 線蛍光分析などの研究も可能である。

3-2 実験装置

Fig.3-2-1 に実験装置配置図を示した。尚、試料には Fig.3-2-2 に示したコイン型リチウムイオン二次電池 (VL2020 パナソニック製) を使用した。Table3-2-1 に VL2020 の仕様を、Fig.3-2-3 に VL2020 の内部構造を示した。

Fig.3-2-1 の実験装置について説明する。複合屈折レンズで集光した直線偏光の X 線 115.4594 keV を試料に入射し、可動式のピンホールを通して、9 素子 Ge 半導体検出器にてコンプトン散乱 X 線を検出する。測定局所領域は、「入射 X 線ビーム」と「X 線検出器がピンホールを通して見込む領域」の交差部分となる。透過 X 線イメージング/X 線トモグラフィー(CT)測定で内部構造の絶対位置を決めた後、透過 X 線像とピンホール位置から、分析したい局所領域を定める。時間分解コンプトン散乱 X 線の測定は蓄電池電圧電源等と時間同期をとり、マルチチャンネル・アナライザーを用いた計測により行う。「透過 X 線イメージング/X 線トモグラフィー(CT)」観察が難しい場合には、コンプトン散乱 X 線強度の分布から、内部構造の同定と位置決めを行う。

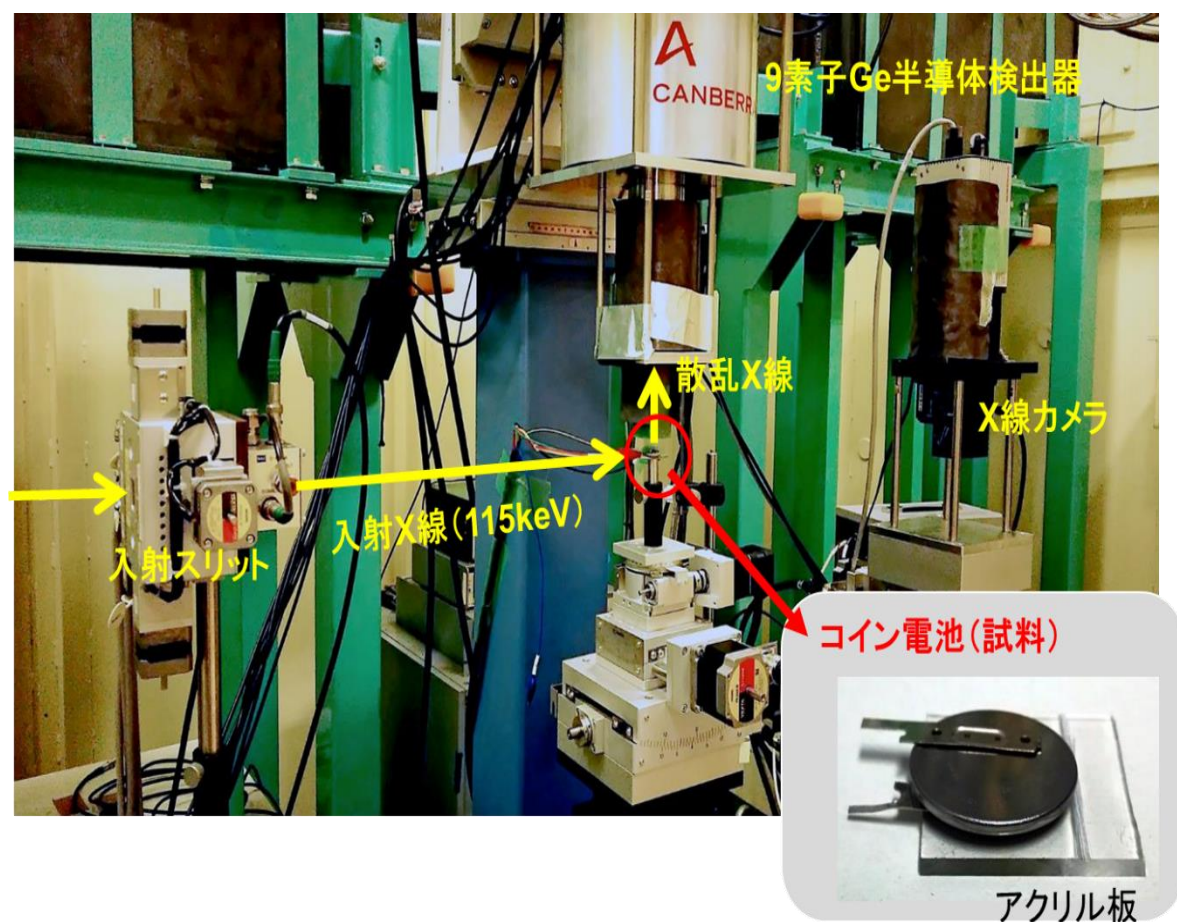


Fig.3-2-1 実験装置配置図



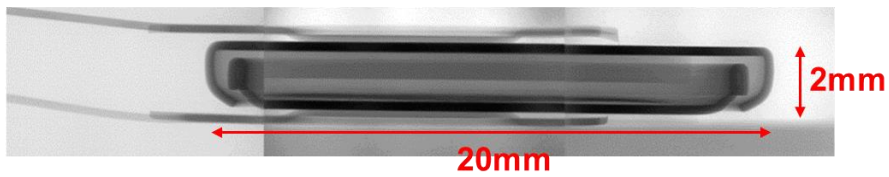
Fig.3-2-2 コイン型リチウムイオン二次電池 VL2020(Panasonic 製)

Table3-2-1 コイン型リチウムイオン二次電池 VL2020 仕様

VL2020 (Panasonic製)	
正極	V_2O_5
負極	LiAl
電解液	1,2-ジメトキシエタン
直径 (mm)	20
厚さ (mm)	2
公称容量 (mAh)	20
充電電圧 (V)	3.25 ~ 3.55
終止電圧 (V)	2.5
公称電圧 (V)	3

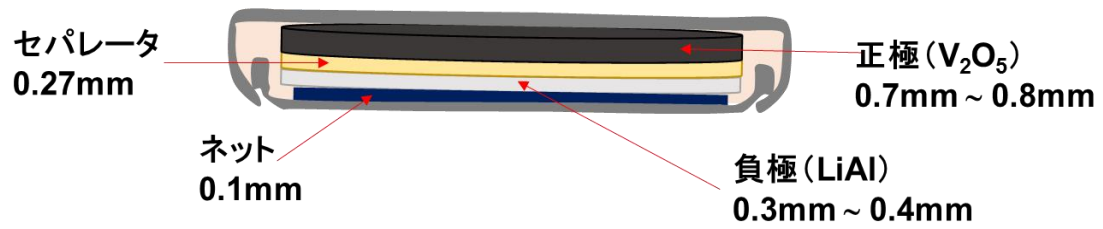
(a)

X線透過像



(b)

模式図



(c)

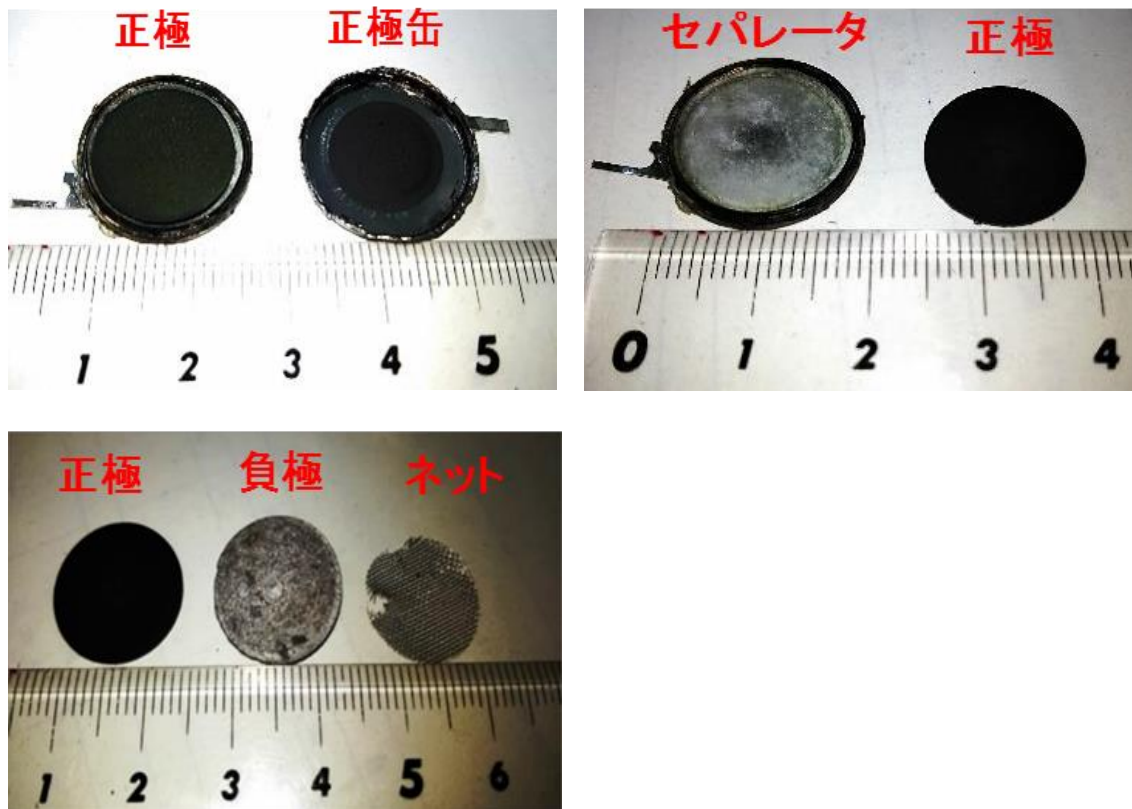


Fig.3-2-3 コイン型リチウムイオン二次電池 VL2020 の内部構造
(a)X 線透過像,(b)断面模式図,(c)電池分解後

3-3 実験方法

3-3-1 放電・充電状態での 1 次元測定

はじめに、コイン型リチウムイオン二次電池(VL2020)を完全放電させた状態(SOC0%)で測定した。入射スリットの大きさは、高さ 0.05 mm、幅 2 mm で測定した。測定位置を Fig3-3-1, Fig3-3-2 に示す。Fig3-3-1 は、試料を真上から見た図であり、試料上の赤点の範囲に X 線を照射している。Fig3-3-2 は、試料を真横から見た断面図であり、試料上の赤線の範囲に X 線を照射している。正極の端から負極の端まで 0.05 mm 刻みで 33 点測定した。

次に、SOC0%であるコイン型リチウムイオン二次電池を SOC100%まで 1C レートで充電した。尚、充放電をする際にはすべて Electrochemical Measurement System HZ-7000 (Fig3-3-3 北斗電工製) を用いた。その後、SOC0 と同様の条件で SOC100%を測定した。

次に SOC100%であるコイン型リチウムイオン二次電池の負極部分のステップを細かく測定した。測定位置については、Fig3-3-1, Fig3-3-2 と同様である。正極の端を 1 点、その点から 0.3 mm 進んだ点を 1 点、その点から 0.24 mm 進んだ点を 1 点、その点から 0.26 mm 進んだ点を 1 点、その点から 0.02 mm 刻みで 23 点をスキャンし、合計で 27 点を測定した。入射スリットの大きさは、高さ 0.05 mm、幅 2 mm で測定した。

次に、SOC100%であるコイン型リチウムイオン二次電池を SOC0%まで 1C レートで放電した。その後、SOC100%と同様の条件で SOC0%を測定した。

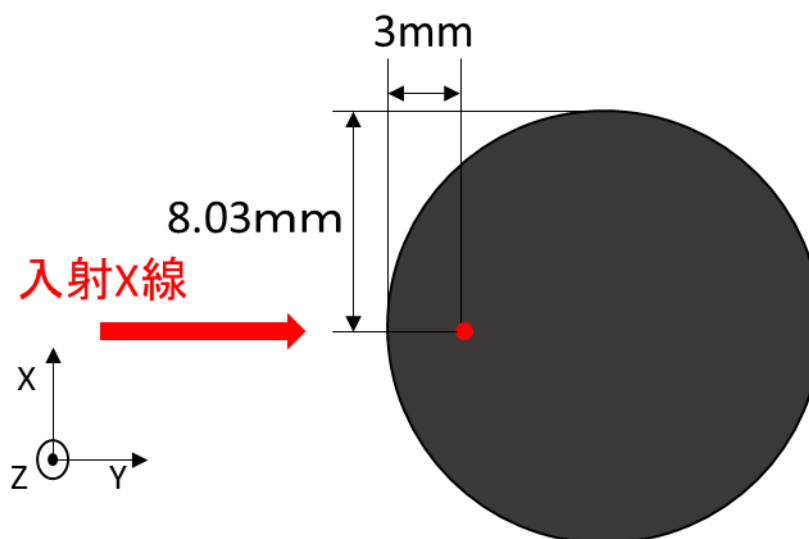


Fig3-3-1 測定位置 (トップビュー)

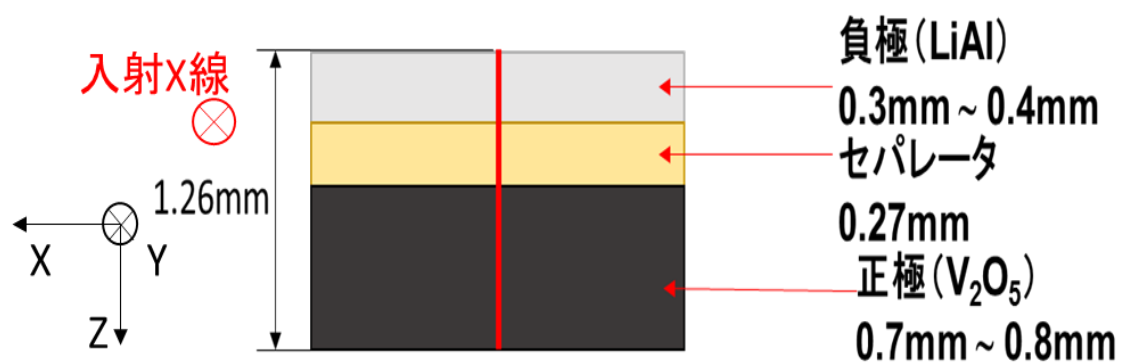


Fig3-3-2 測定位置 (サイドビュー)

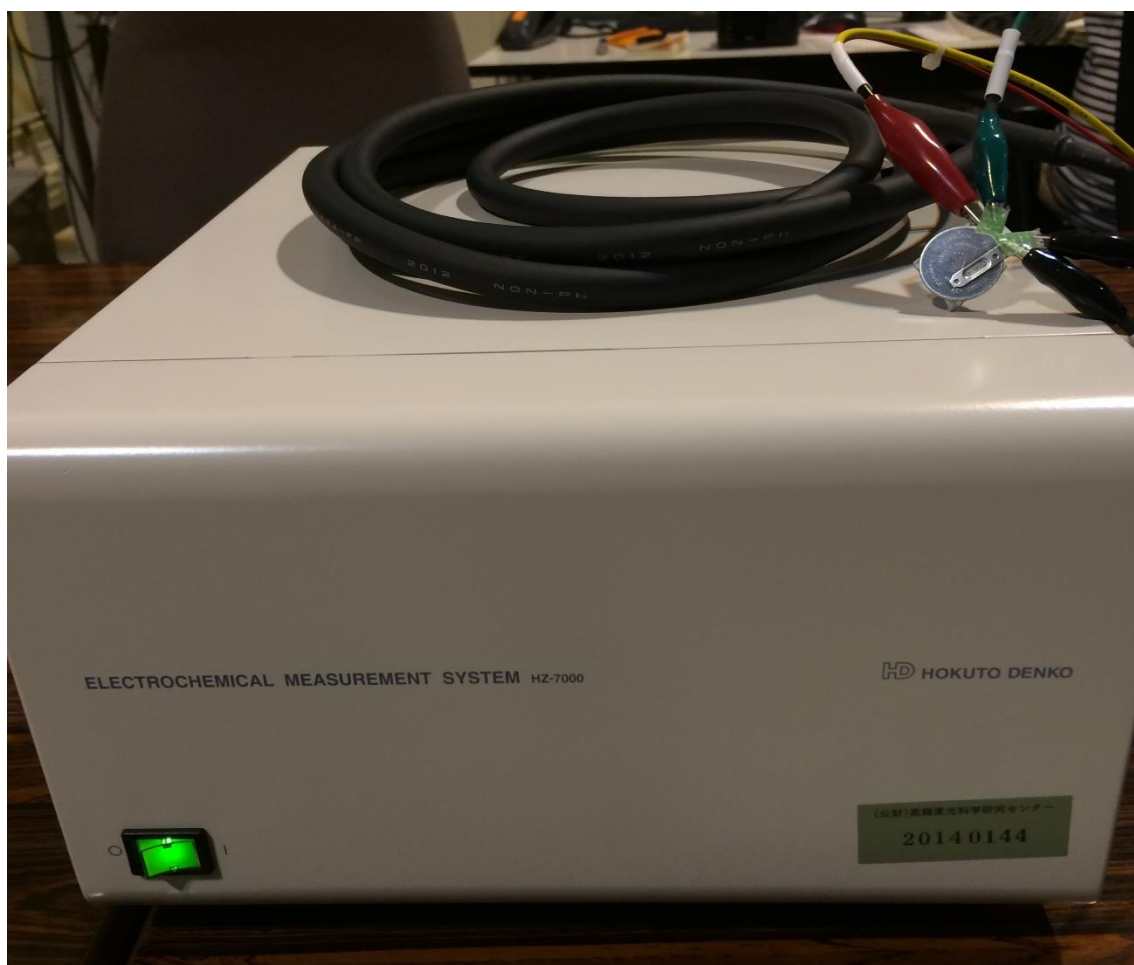


Fig3-3-3 Electrochemical Measurement System HZ-7000 (北斗電工製)

3-3-2 放電-充電状態での面内分布測定

はじめに、コイン型リチウムイオン二次電池(VL2020)を完全放電させた状態(SOC0%)で測定した。入射スリットの大きさは、高さ 0.05 mm、幅 1mm で測定した。測定位置を Fig3-3-4, Fig3-3-5 に示す。Fig3-3-4 は、試料を真上から見た図であり、試料上の赤線の範囲に X 線を照射している。Fig3-3-5 は、試料を真横から見た断面図であり、試料上の赤い点線部分に X 線を照射している。正極の端から Z 方向において正極 2 点、負極 4 点をスキャンした。Z 方向を 1 列スキャン後は 1 mm、X 方向にずらし再度 Z 方向において正極 2 点、負極 4 点を測定した。これを繰り返し計 11 列、66 点スキャンをした。

次に SOC0%であるコイン型リチウムイオン二次電池を SOC100%まで 1C レートで充電した。その後、SOC0%と同様の条件で SOC100%を測定した。

次に SOC100%であるコイン型リチウムイオン二次電池の中央を負極部分のスキャン数を増やし測定した。入射スリットの大きさは、高さ 0.05mm、幅 1mm で測定した。測定位置を Fig3-3-6, Fig3-3-7 に示す。Fig3-3-6 は、試料を真上から見た図であり、試料上の赤線の範囲に X 線を照射している。Fig3-3-7 は、試料を真横から見た図であり、試料上の赤い点に X 線を照射している。正極の端から Z 方向において正極 2 点、負極 8 点をスキャンした。Z 方向を 1 列スキャン後は 1mm、X 方向にずらし再度 Z 方向において正極 2 点、負極 8 点を測定した。これを繰り返し計 11 列、110 点スキャンをした。

次に、SOC100%であるコイン型リチウムイオン二次電池を SOC0%まで 1C レートで放電した。その後、SOC100%と同様の条件で SOC0%を測定した。

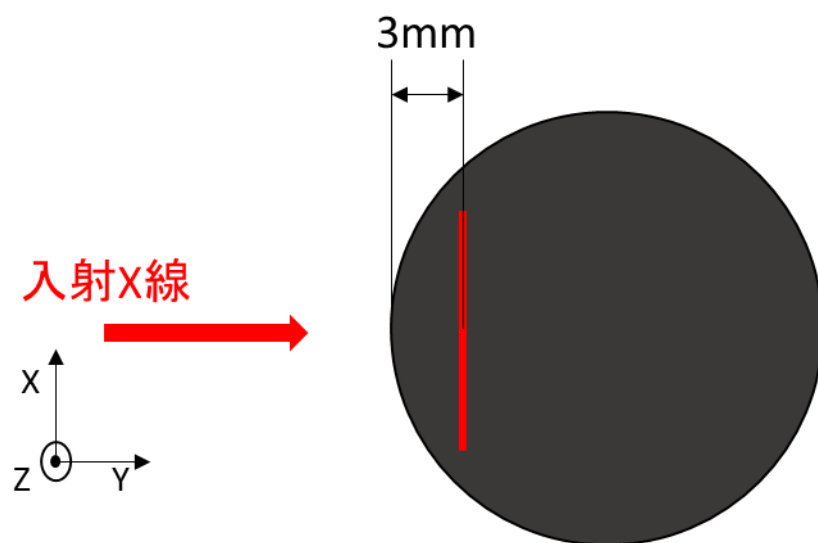


Fig3-3-4 測定位置（トップビュー）

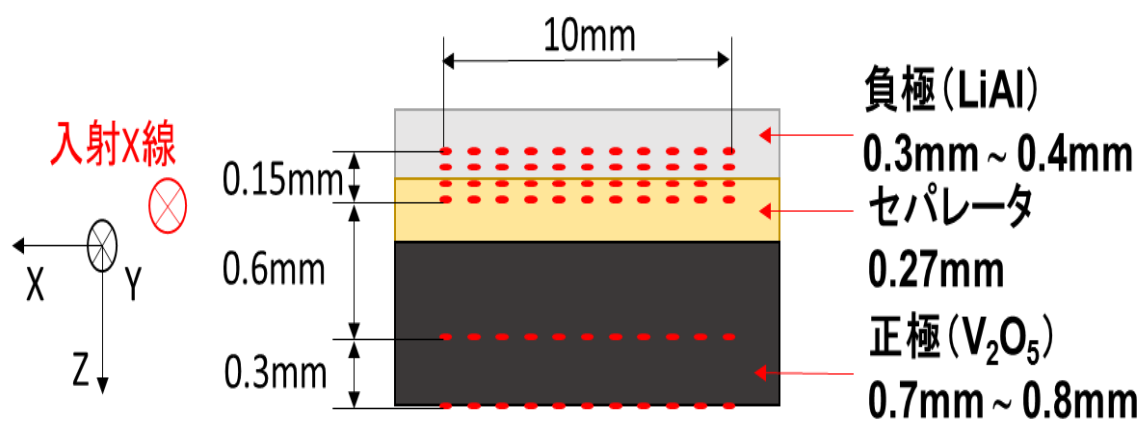


Fig3-3-5 測定位置（サイドビュー）

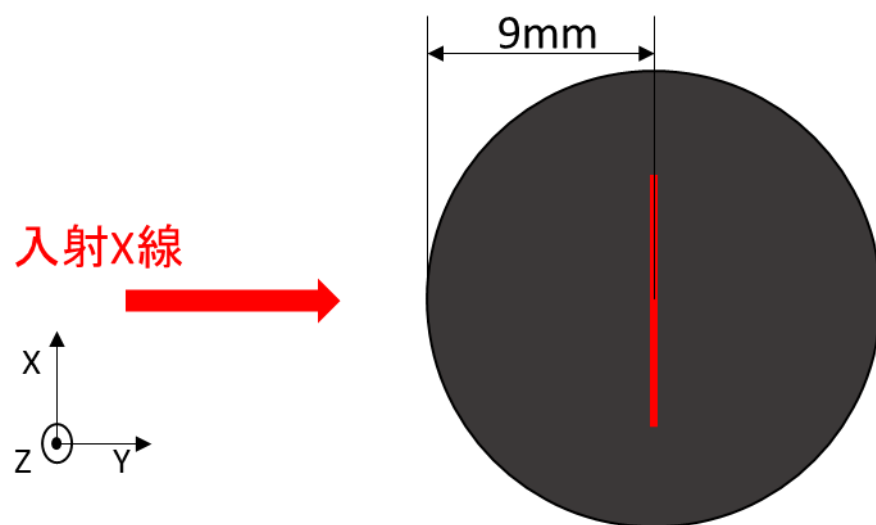


Fig3-3-6 測定位置（トップビュー）

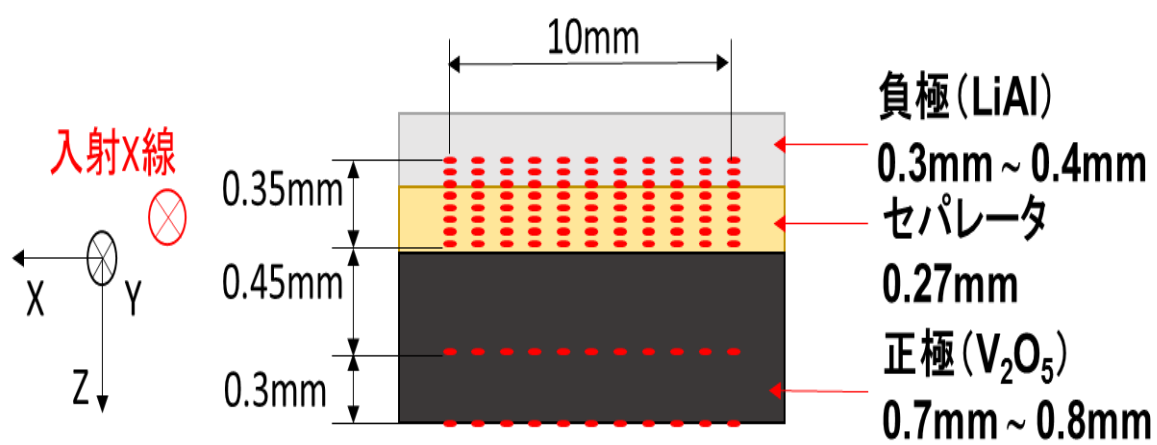


Fig3-3-7 測定位置（サイドビュー）

第4章 結果・考察

4-1 放電-充電状態での1次元測定

はじめに、第3章3-3 実験方法より Fig3-3-1, Fig3-3-2 の測定位置における SOC0%の測定結果を示す。Z 方向の位置におけるコンプトン散乱 X 強度を図示したものが Fig.4-1、Z 方向の位置における Sparameter を図示したものが Fig4-2 である。Fig3-3-2 の正極の端の点は、Fig.4-1、Fig4-2 において Z=13.4 mm の点である。また、負極の端の点は、Z=14.7 mm である。よって以下、全ての図面において、電池を構成する物質は Z=13.4 mm から 14.7mm にある。

尚、今回の実験において Sparameter 解析における Sparameter の積分範囲はすべて $h=1$ 、 $wL=1$ 、 $wU=5$ 、 $bL=5$ 、 $bU=8$ である。

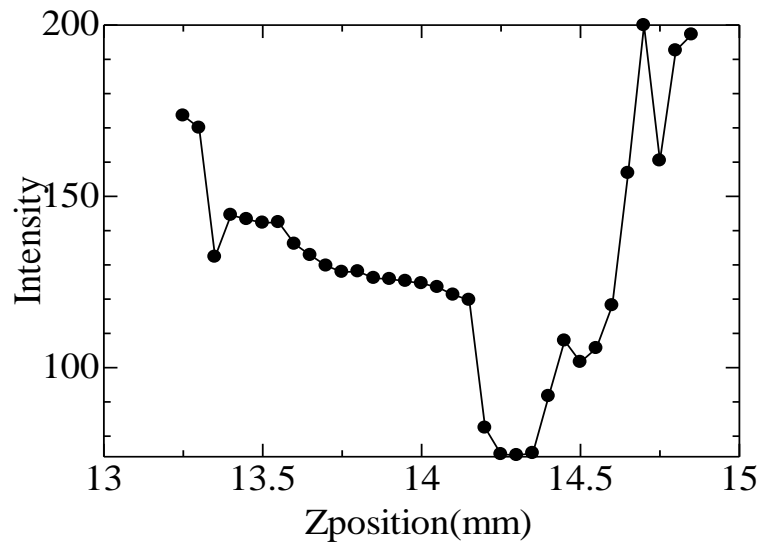


Fig.4-1 SOC0%でのコンプトン散乱 X 線強度

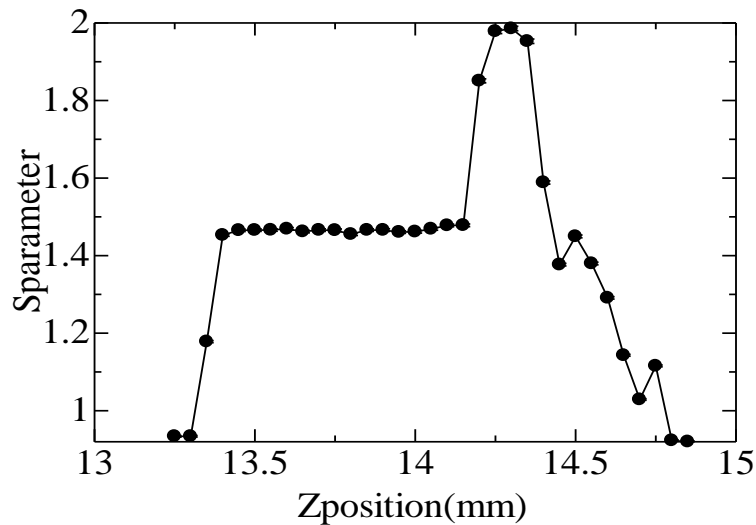


Fig.4-2 SOC0%での Sparameter

次に、第3章3-3 実験方法より Fig3-3-1, Fig3-3-2 の測定位置における SOC100%の測定結果を示す。Z 方向の位置におけるコンプトン散乱 X 強度を図示したものが Fig.4-3、Z 方向の位置における Sparameter を図示したものが Fig4-4 である。

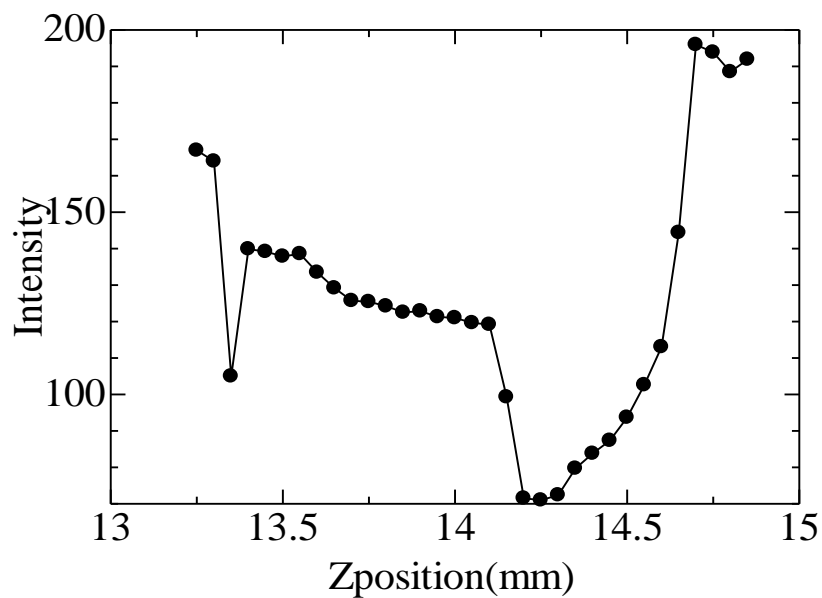


Fig.4-3 SOC100%でのコンプトン散乱 X 線強度

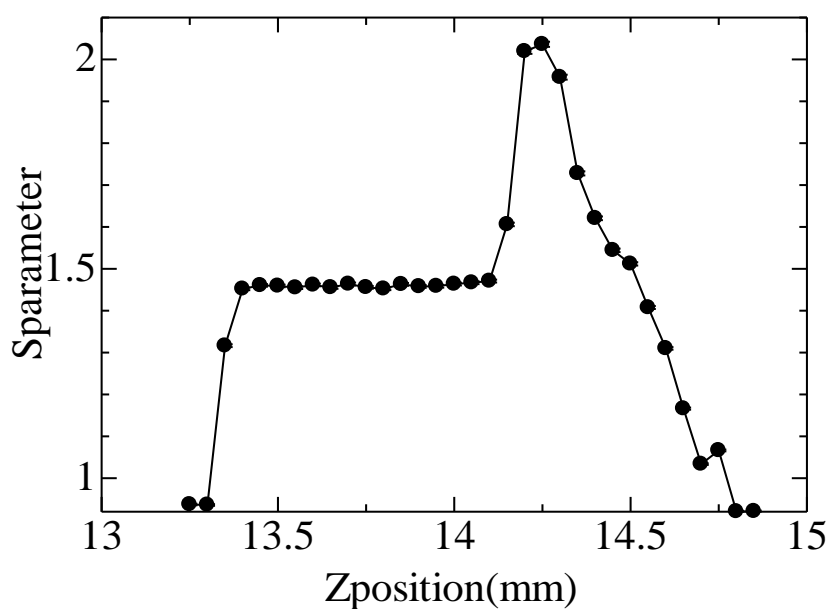


Fig.4-4 SOC100%での Sparameter

次に、第3章3-3 実験方法より Fig3-3-1, Fig3-3-2 の測定位置における負極部分のステップを細かくした場合の SOC0%の測定結果を示す。Z 方向の位置におけるコンプトン散乱 X 強度を図示したものが Fig.4-5、Z 方向の位置における Sparameter を図示したものが Fig4-6 である。

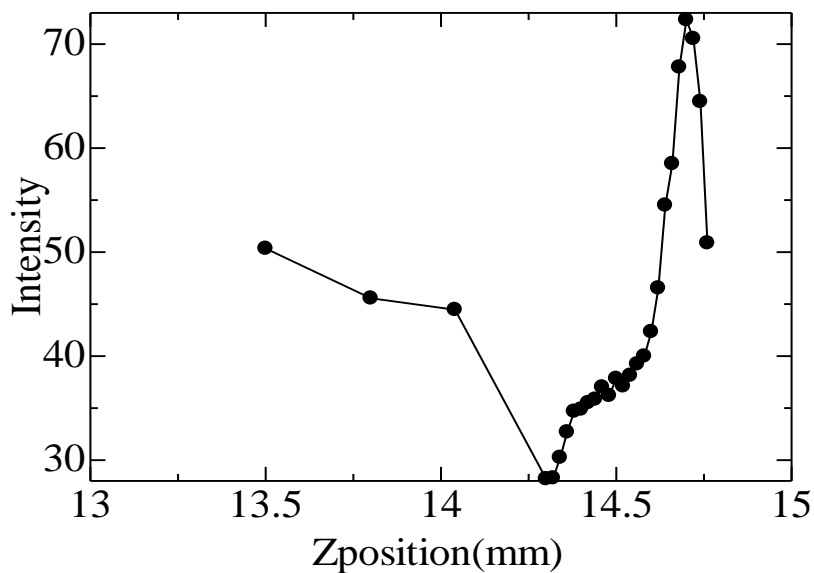


Fig.4-5 SOC0%でのコンプトン散乱 X 線強度

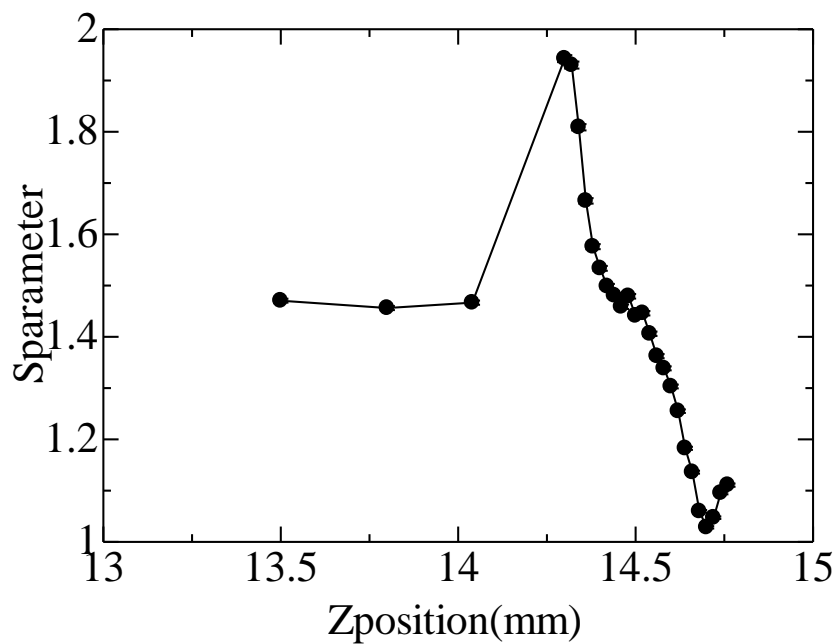


Fig.4-6 SOC0%での Sparameter

次に、第3章3-3 実験方法より Fig3-3-1, Fig3-3-2 の測定位置における負極部分のステップを細かくした場合の SOC100%の測定結果を示す。Z 方向の位置におけるコンプトン散乱 X 強度を図示したものが Fig.4-7、Z 方向の位置における Sparameter を図示したものが Fig4-8 である。

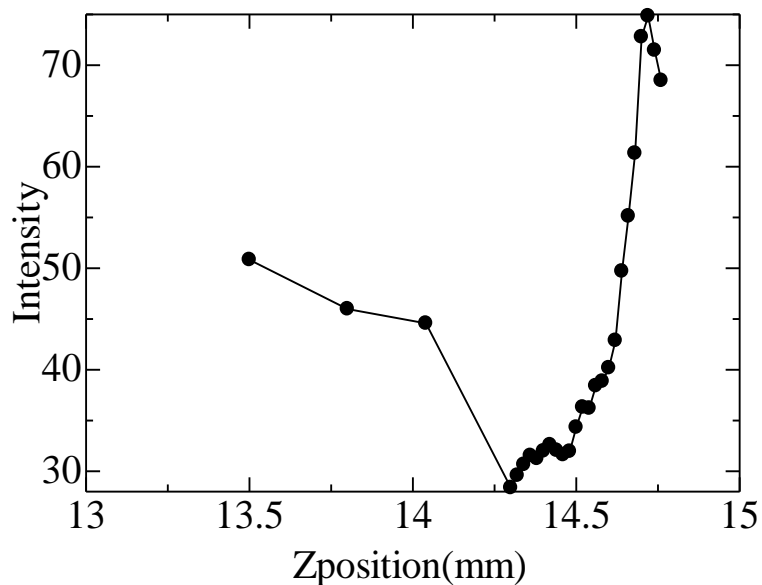


Fig.4-7 SOC100%でのコンプトン散乱 X 線強度

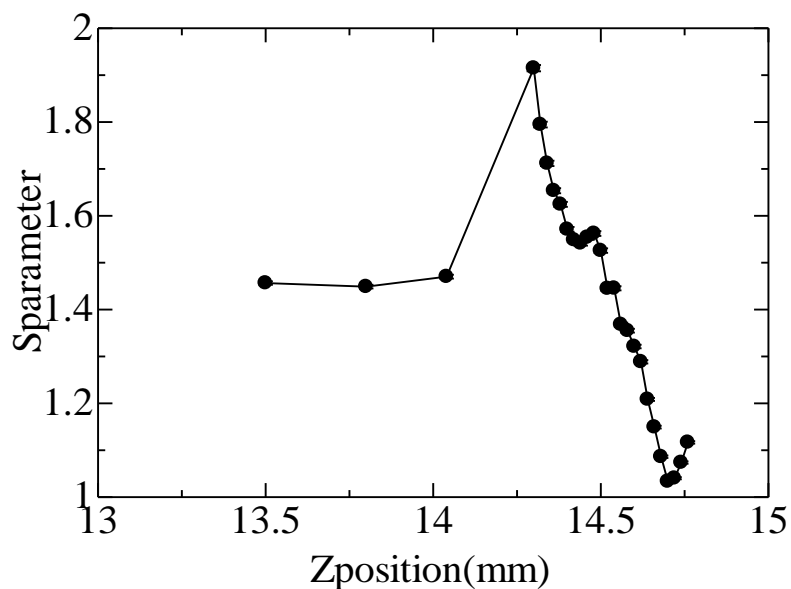


Fig.4-8 SOC100%での Sparameter

SOC0% (Fig.4-1、Fig.4-2) を考察する。コンプトン散乱 X 線強度による解析、ラインシェイプパラメータ (Sparameter) 解析ともにコイン型リチウムイオン二次電池内の構造を綺麗に図示することが出来る (Fig4-9)。さらに細かく見ると、正極においてコンプトン散乱 X 線強度で見ると何か構造があるように見える。これは正極の密度が場所によって異なっているのではないかと予想される。

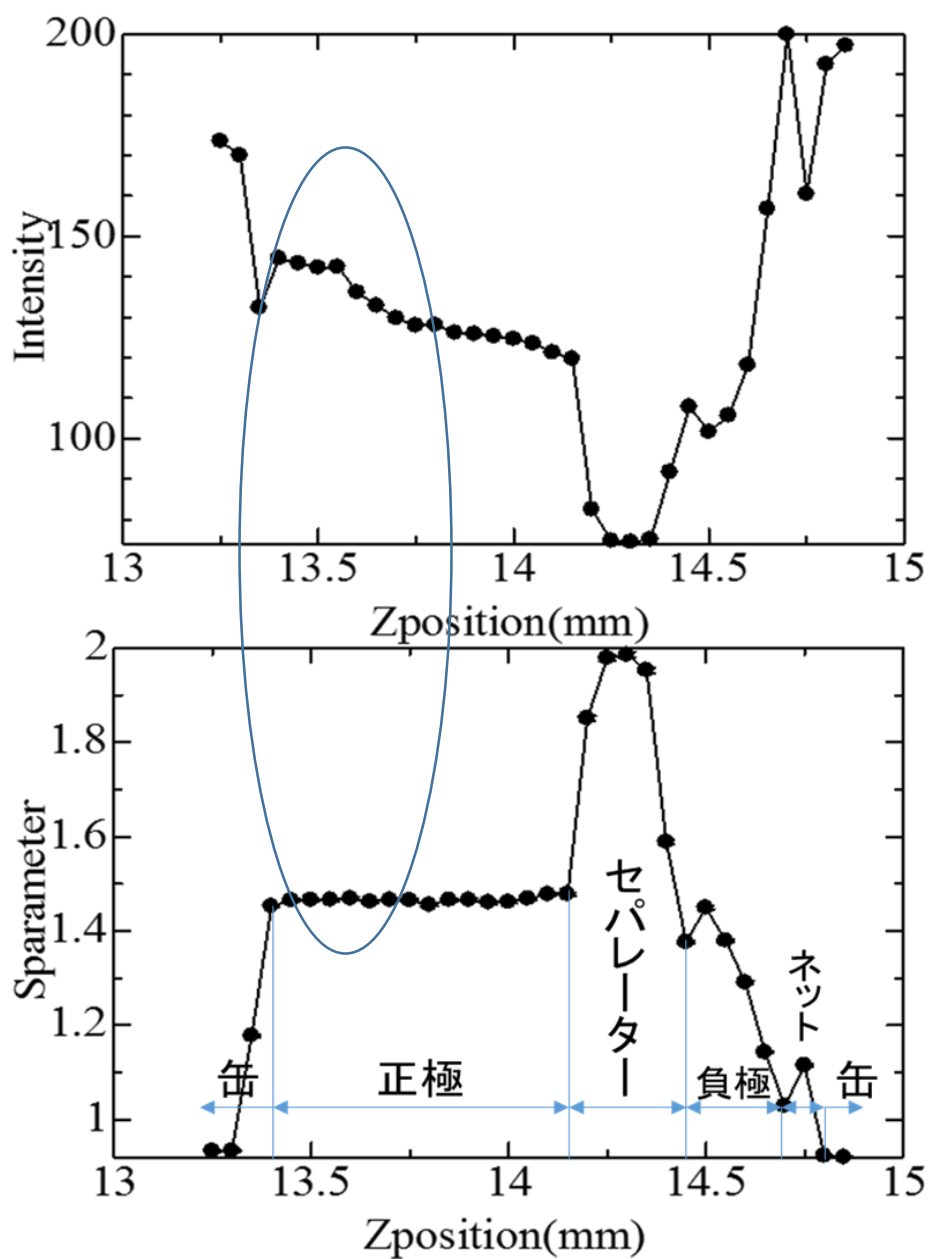


Fig.4-9 コイン型リチウムイオン二次電池内の構造

次に Fig.4-2、Fig.4-4、Fig.4-6、Fig.4-8 を重ねることで、充放電後のコイン型リチウムイオン二次電池内の構造に変化があるかを確認する。Fig.4-10 は、SOC0%である Fig.4-2 を黒線、SOC100%である Fig.4-4 を青線、SOC0%である Fig.4-6 を緑線、SOC100%である Fig.4-8 を赤線で表示し、各状態における Sparameter を重ねて表示した図である。SOC0%（黒線）から SOC100%（青線）の過程において負極表面に何か析出して同時にセパレーターが正極側に押される様子が見られる。その後の SOC0%（緑線）から SOC100%（赤線）の過程においても同様のサイクルが見られる。

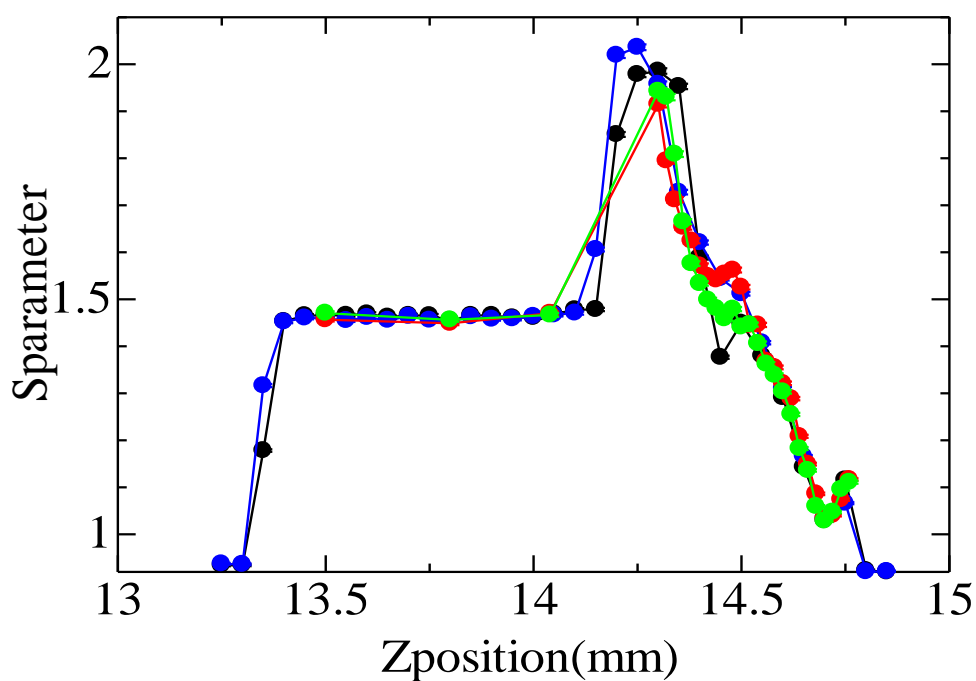


Fig.4-10 各状態における S パラメータ

Fig.4-11 は Fig.4-10 の Sparameter のスケールを拡大し正極部分を見やすくした図である。SOC0% (黒線) から SOC100% (青線) の過程において Sparameter の値が小さくなる。Sparameter について、Sparameter の値が大きくなると Li 濃度も大きくなるといった、Sparameter と Li 濃度には線形関係がある。そのため、Sparameter 解析によって Li イオン二次電池の正極における正しい反応の様子を見る事ができると言える。その後の SOC0% (緑線) から SOC100% (赤線) の過程においても同様のサイクルが見られる。

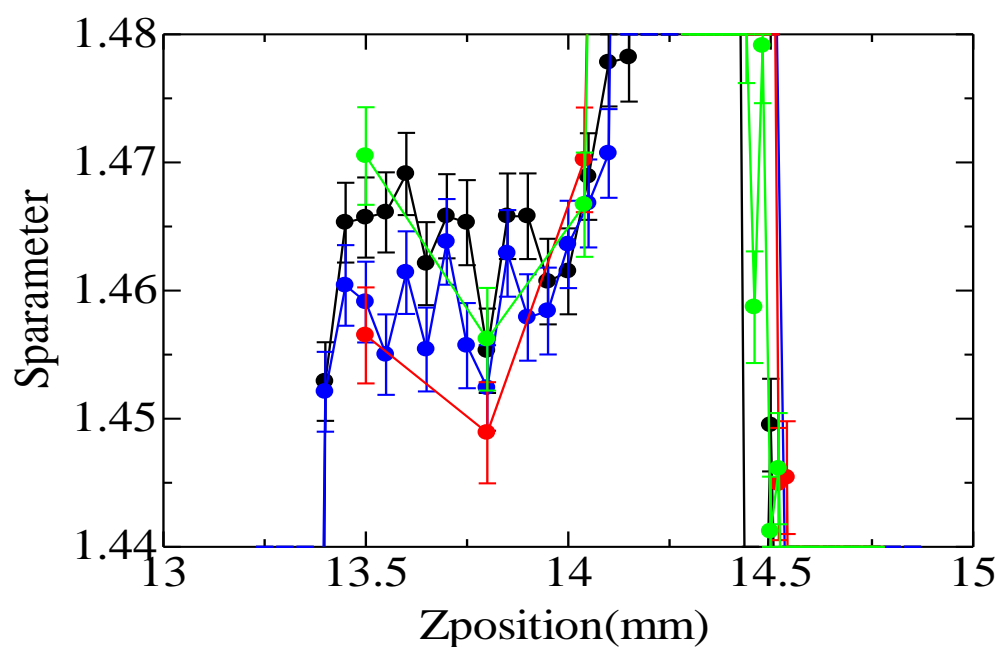


Fig.4-11 各状態における S パラメータ(正極部分)

4-2 放電-充電状態での面内分布測定

はじめに、第3章3-3 実験方法より Fig3-3-4, Fig3-3-5 の測定位置における SOC0%の測定結果を示す。Fig.4-12 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸にコンプトン散乱 X 線強度を表した図面であり、表示範囲は負極部分のみとなっている。Fig.4-13 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸に Sparameter を表した図面であり表示範囲は負極部分のみとなっている。尚、正極部分については後で示す。

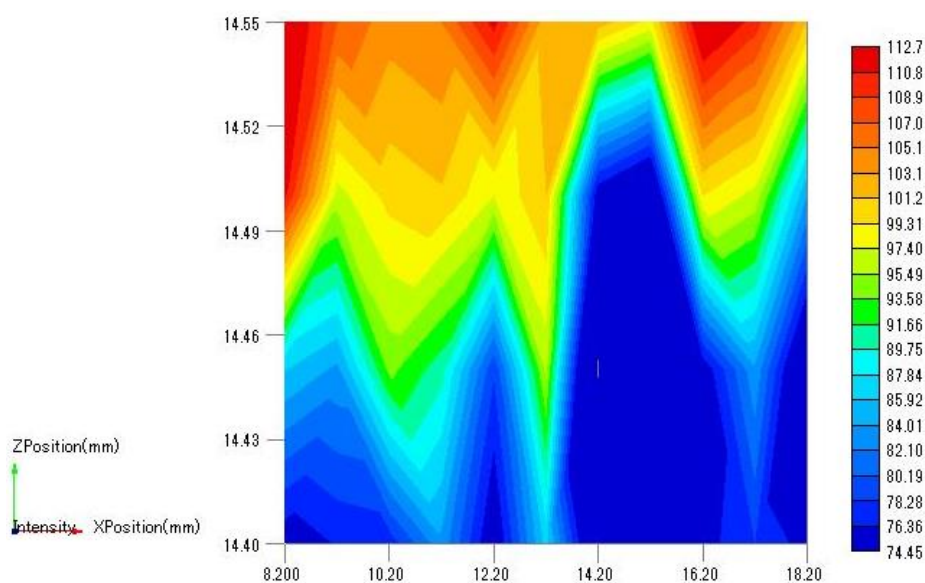


Fig.4-12 SOC0%のコンプトン散乱 X 強度（負極部分）

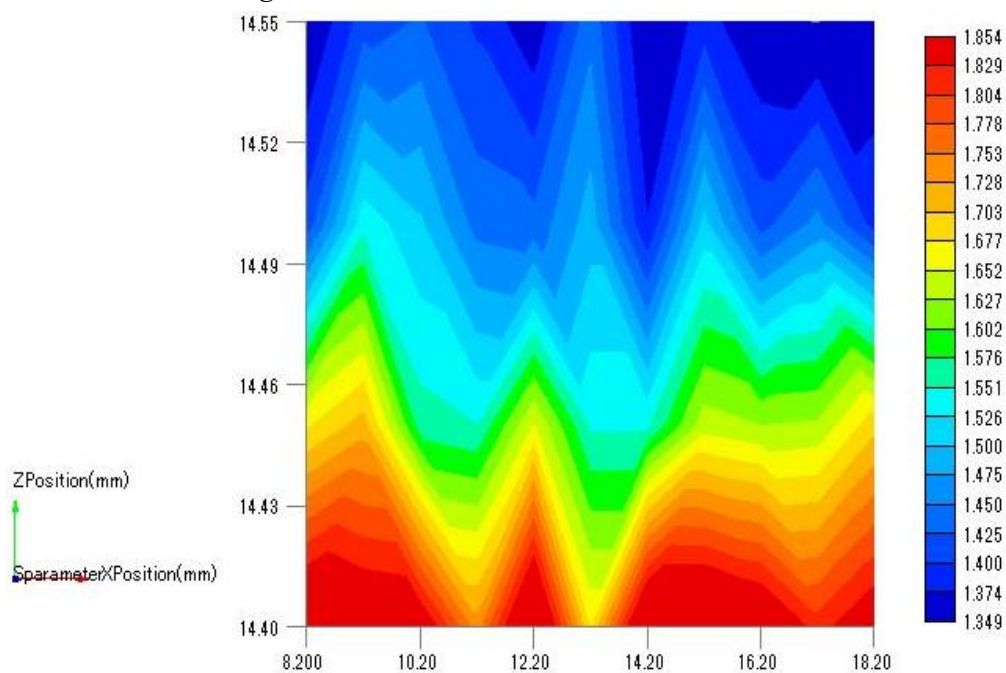


Fig.4-13 SOC0%の Sparameter（負極部分）

次に第3章 3-3 実験方法より Fig3-3-4, Fig3-3-5 の測定位置における SOC100%の測定結果を示す。Fig.4-14 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸にコンプトン散乱 X 線強度を表した図面であり、表示範囲は負極部分のみとなっている。Fig.4-15 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸に Sparameter を表した図面であり表示範囲は負極部分のみとなっている。尚、正極部分については後で示す。

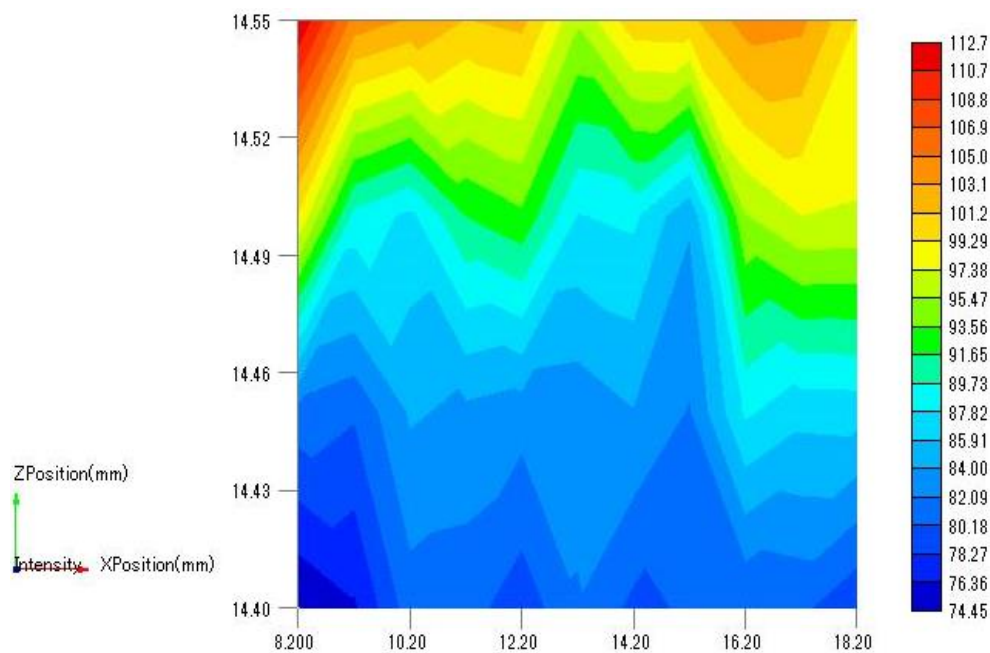


Fig.4-14 SOC100%のコンプトン散乱 X 強度（負極部分）

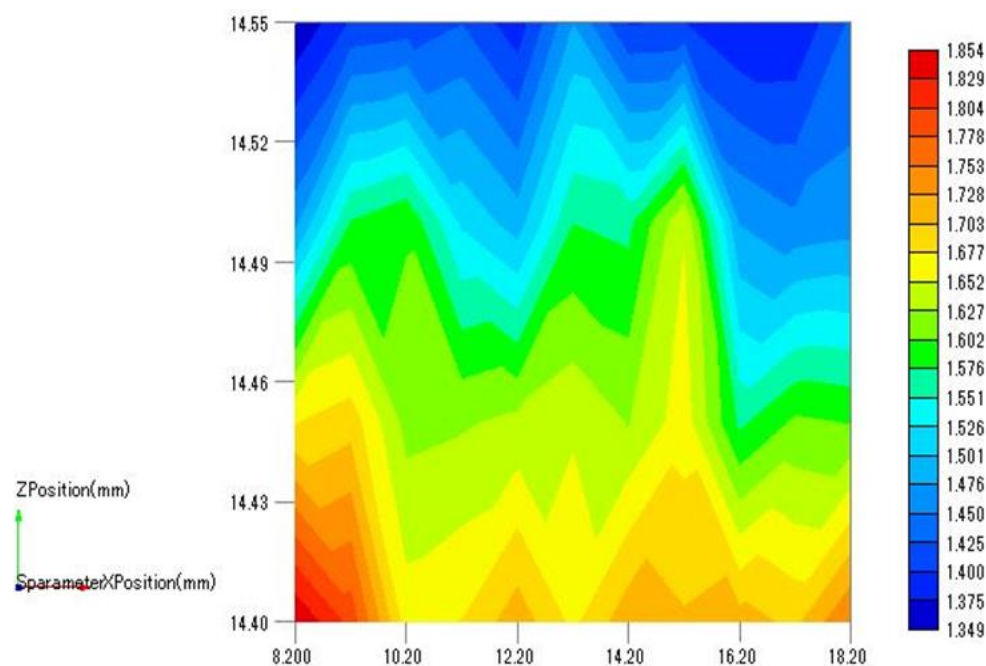


Fig.4-15 SOC100%の Sparameter（負極部分）

次に第3章 3-3 実験方法より Fig3-3-6, Fig3-3-7 の測定位置における SOC0% の測定結果を示す。Fig.4-16 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸にコンプトン散乱 X 線強度を表した図面であり、表示範囲は負極部分のみとなっている。Fig.4-17 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸に Sparameter を表した図面であり表示範囲は負極部分のみとなっている。尚、正極部分については後で示す。

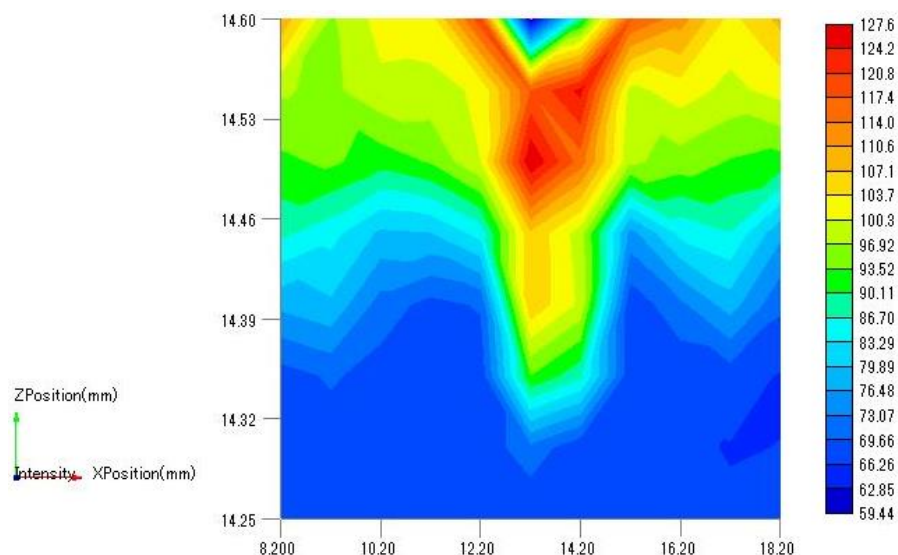


Fig.4-16 SOC0%のコンプトン散乱 X 強度（負極部分）

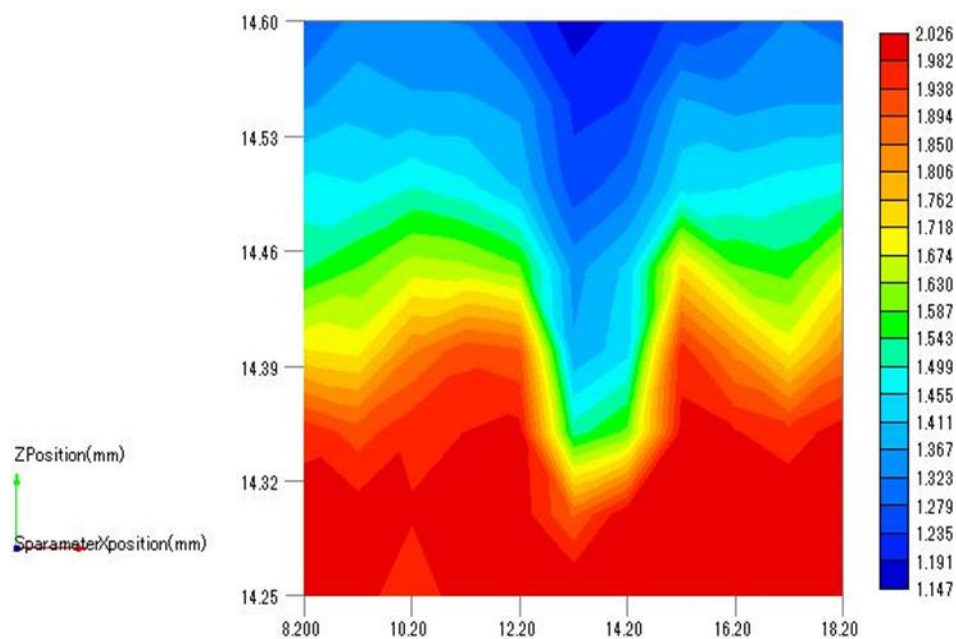


Fig.4-17 SOC0%の Sparameter（負極部分）

次に第3章3-3 実験方法より Fig3-3-6, Fig3-3-7 の測定位置における SOC100% の測定結果を示す。Fig.4-18 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸にコンプトン散乱 X 線強度を表した図面であり、表示範囲は負極部分のみとなっている。Fig.4-19 は、X 軸に X 方向の位置、Y 軸に Z 方向の位置、Z 軸に Sparameter を表した図面であり表示範囲は負極部分のみとなっている。尚、正極部分については後で示す。

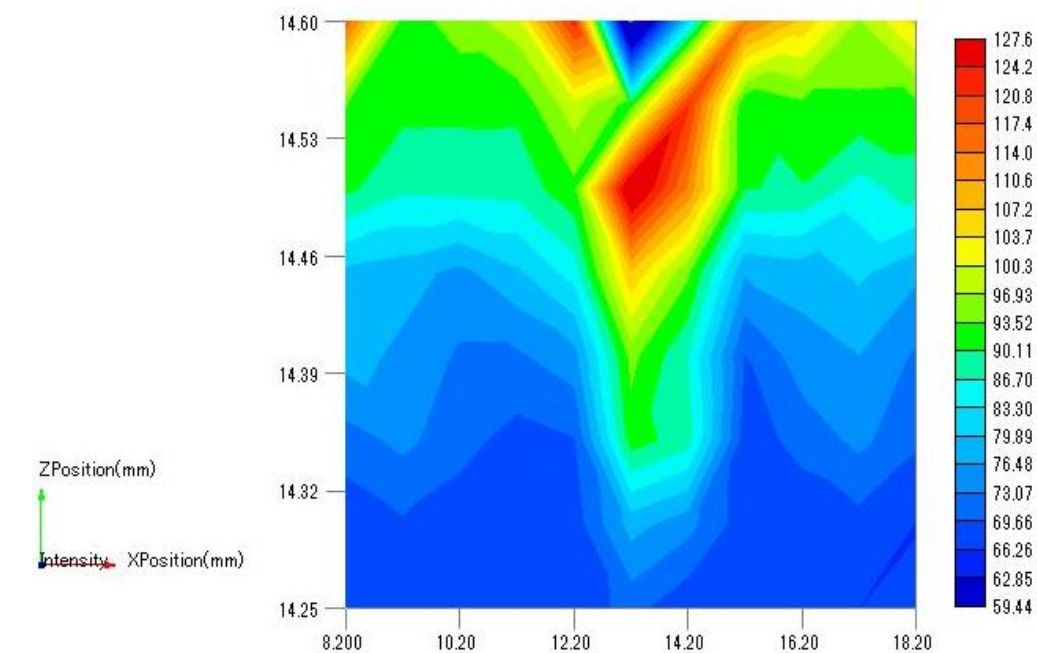


Fig.4-18 SOC100%のコンプトン散乱 X 強度（負極部分）

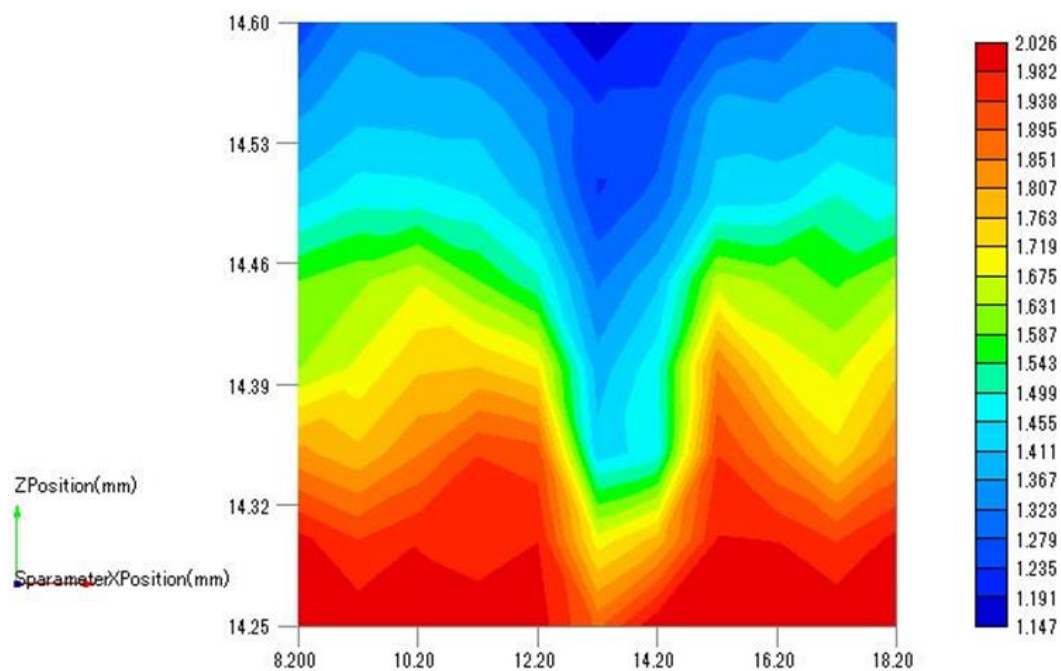


Fig.4-19 SOC100%の Sparameter（負極部分）

次に第3章 3-3 実験方法より Fig3-3-4, Fig3-3-5 の測定位置における SOC0%と SOC100%の正極部分の測定結果を示す。Fig.4-20 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.5mm におけるコンプトン散乱 X 線強度を表し Fig.4-21 は、Fig.4-20 におけるコンプトン散乱 X 線強度の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。また Fig.4-22 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.8mm におけるコンプトン散乱 X 線強度を表し Fig.4-23 は、Fig.4-22 におけるコンプトン散乱 X 線強度の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。Fig.4-21 を考察する。SOC0%から SOC100%になる過程において、コンプトン散乱 X 線強度が大きくなる場所と小さくなる場所があることが分かる。これは Fig.4-23 についても同様の事が言える。すなわち、コンプトン散乱 X 線強度では Li イオン二次電池の正極における正しい反応の様子を見る事はできないと言える。

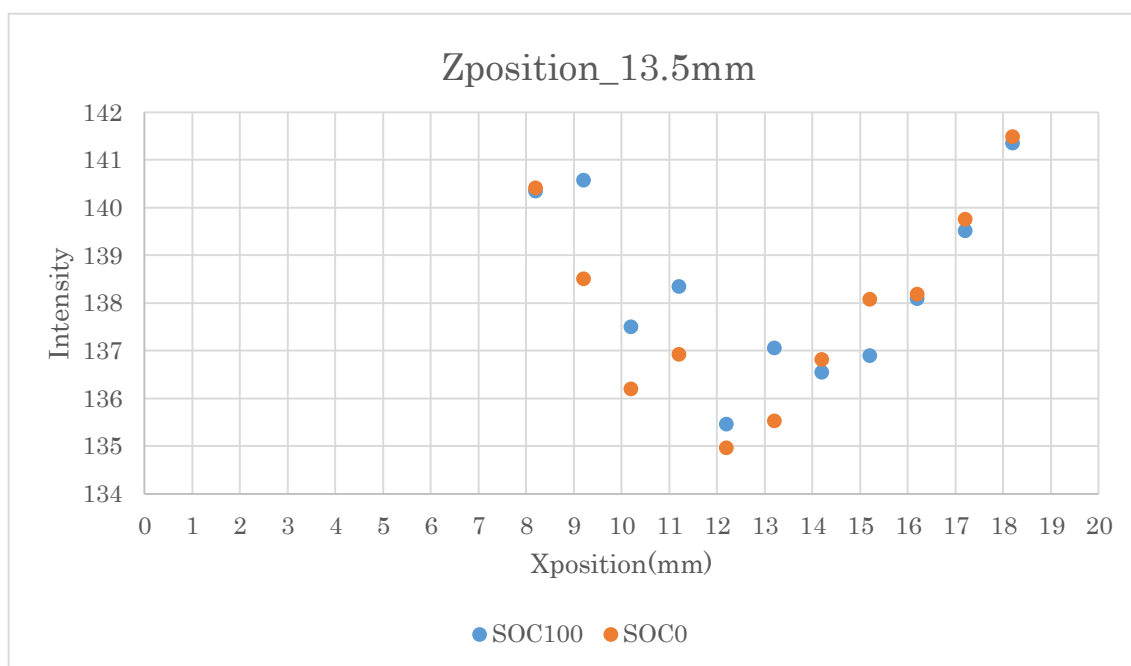


Fig.4-20 コンプトン散乱 X 線強度(正極部分)_Z 位置 13.5mm

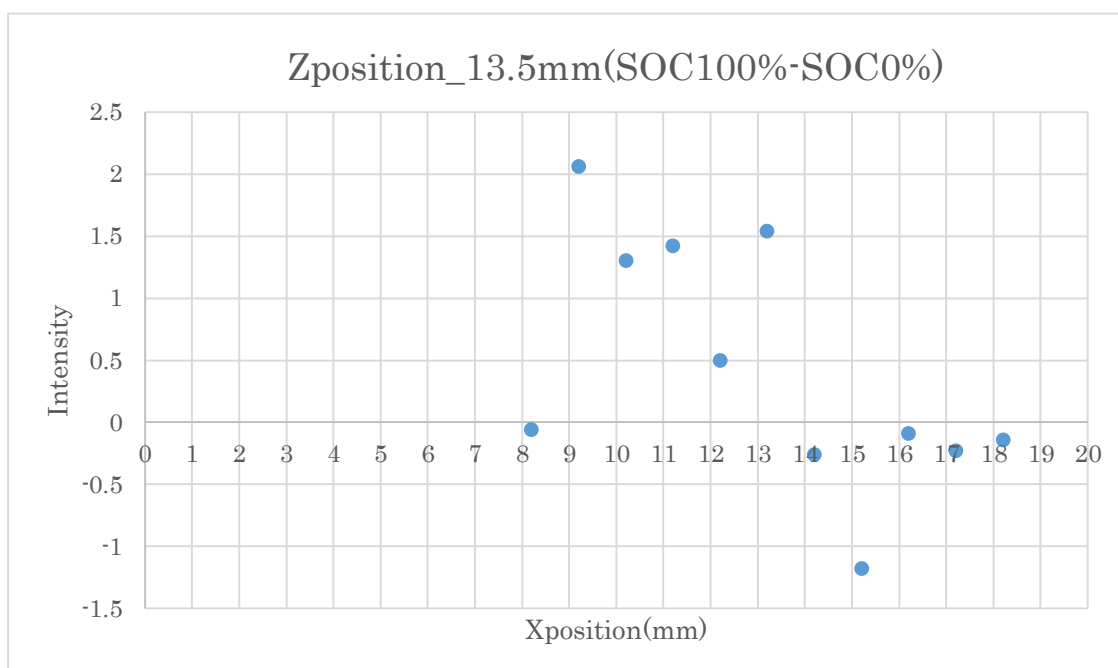


Fig.4-21 コンプトン散乱 X 線強度の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)

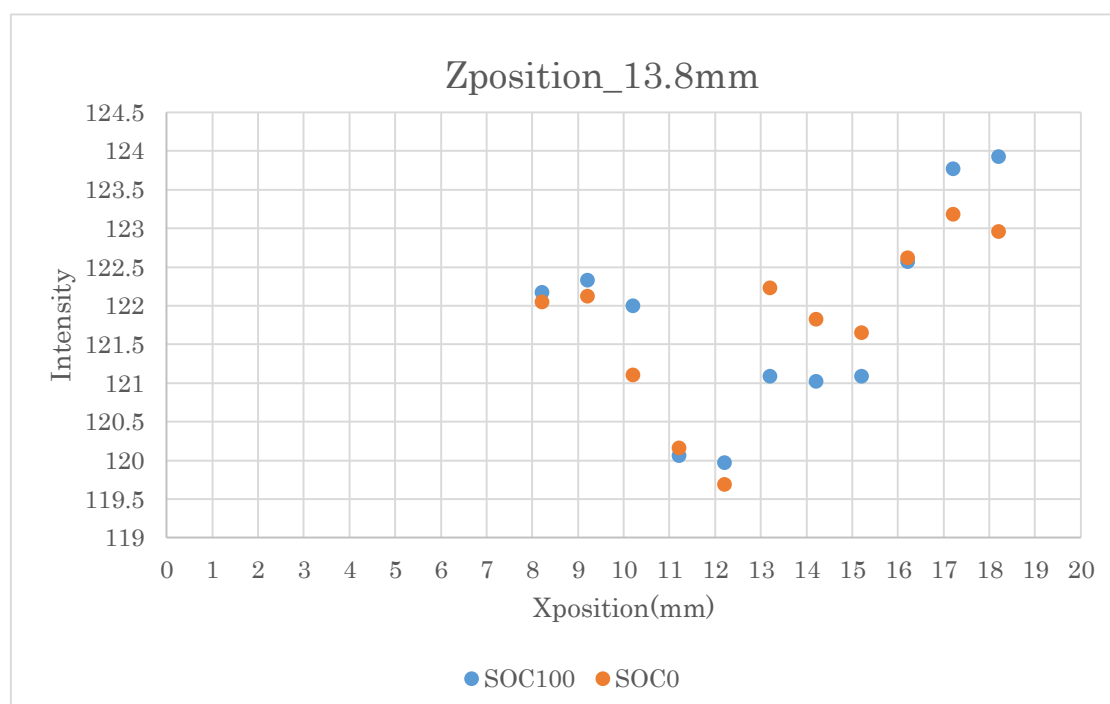


Fig.4-22 コンプトン散乱 X 線強度(正極部分)_Z 位置 13.8mm

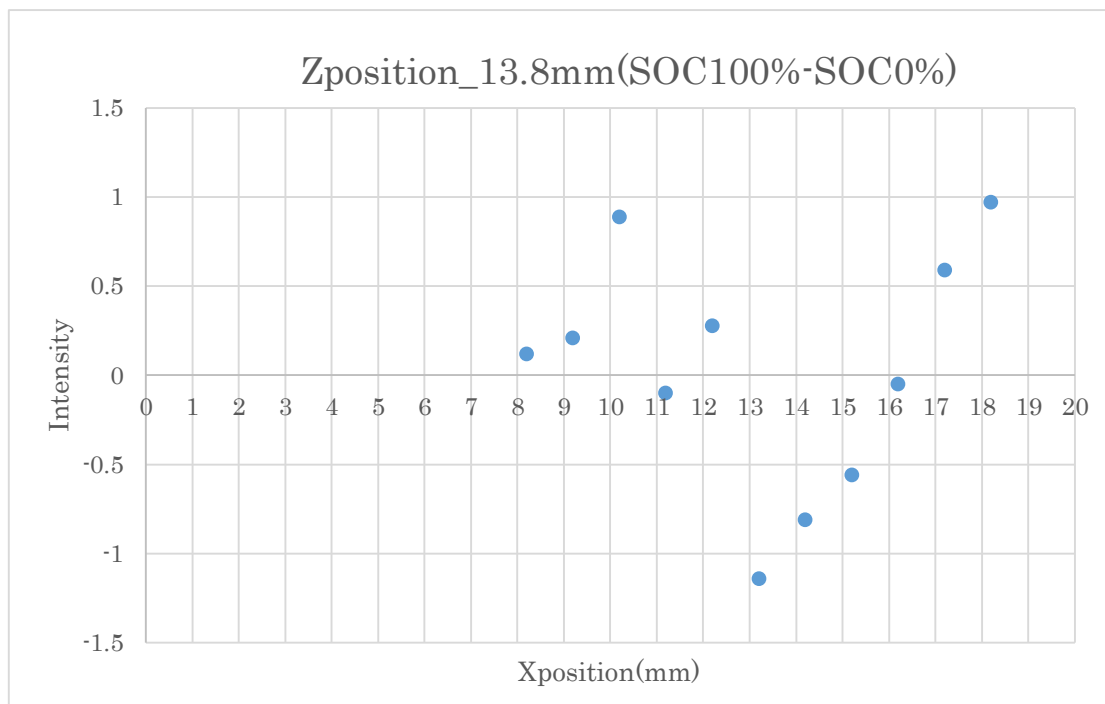


Fig.4-23 コンプトン散乱 X 線強度の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)
_Z 位置 13.8mm

次に、これらについて Sparameter 解析を用いて Li イオン二次電池の正極における反応の様子を見る。Fig.4-24 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.5mm における Sparameter を表し Fig.4-25 は、Fig.4-24 における Sparameter の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。また、Fig.4-26 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.8mm における Sparameter を表し Fig.4-27 は、Fig.4-26 における Sparameter の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。Fig.4-25 を考察する。SOC0%から SOC100%になる過程において、どの場所においても Sparameter の値は小さくなる。これは Fig.4-27 についても同様の事が言える。Li イオン二次電池の反応について、SOC0%から SOC100%になる充電過程において、正極の Li イオンは少なくなる。また Sparameter について、Sparameter の値が大きくなると Li 濃度も大きくなるといった、Sparameter と Li 濃度には線形関係がある。そのため、Sparameter 解析によって Li イオン二次電池の正極における正しい反応の様子を見る事ができると言える。

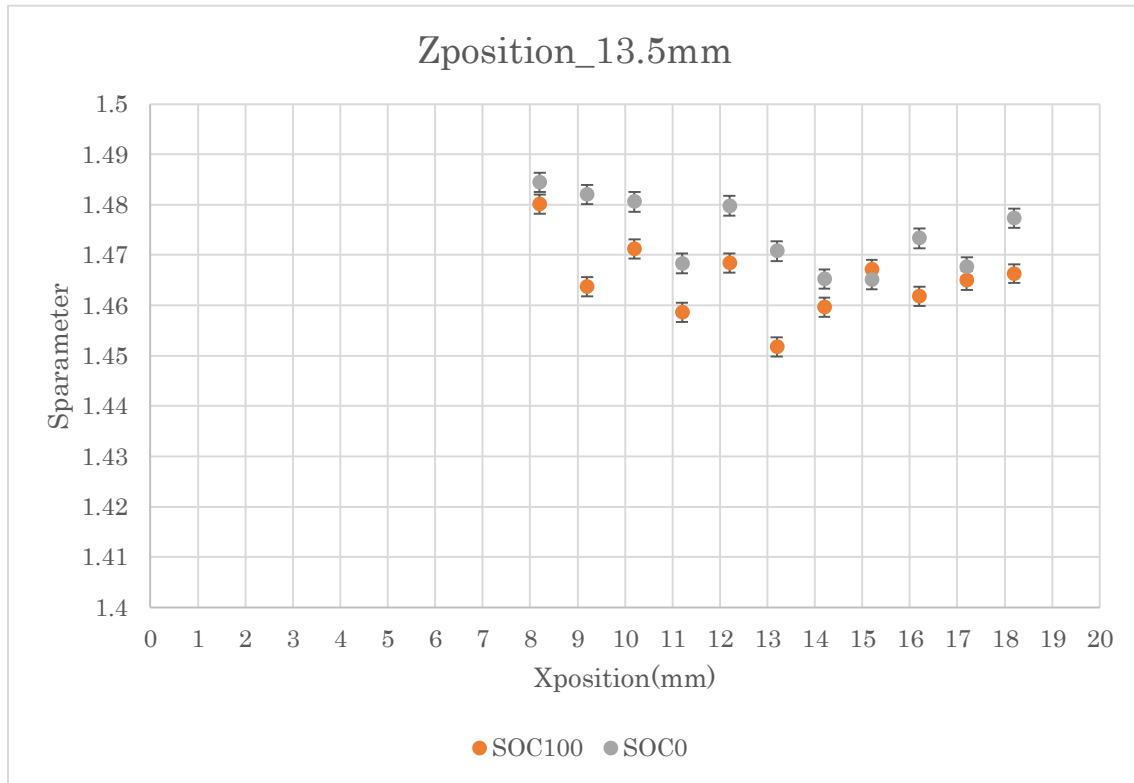


Fig.4-24 S-parameter(正極部分)_Z 位置 13.5mm

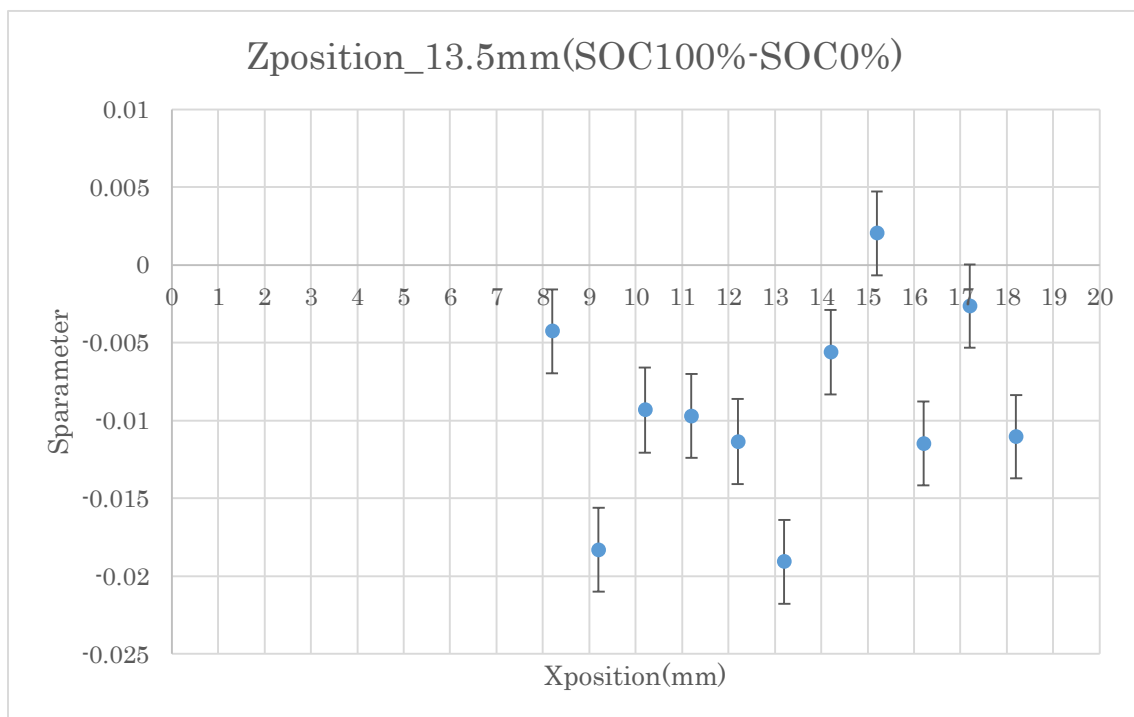


Fig.4-25 S-parameter の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)_Z 位置 13.5mm

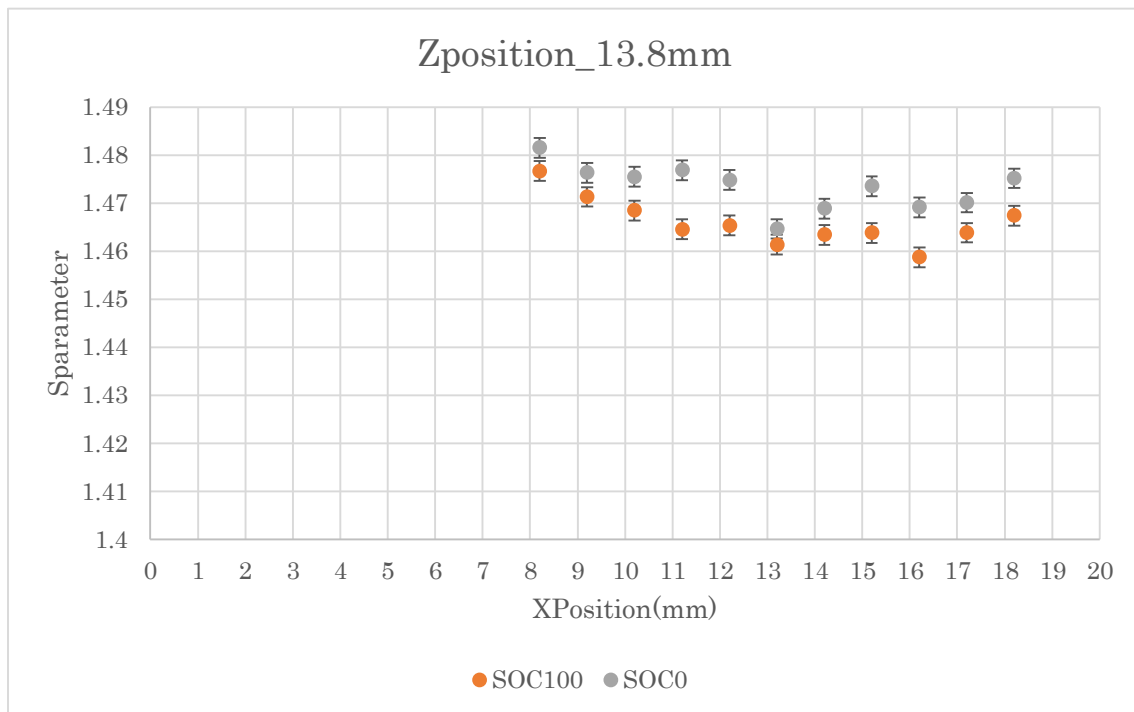


Fig.4-26 S-parameter(正極部分)_Z 位置 13.8mm

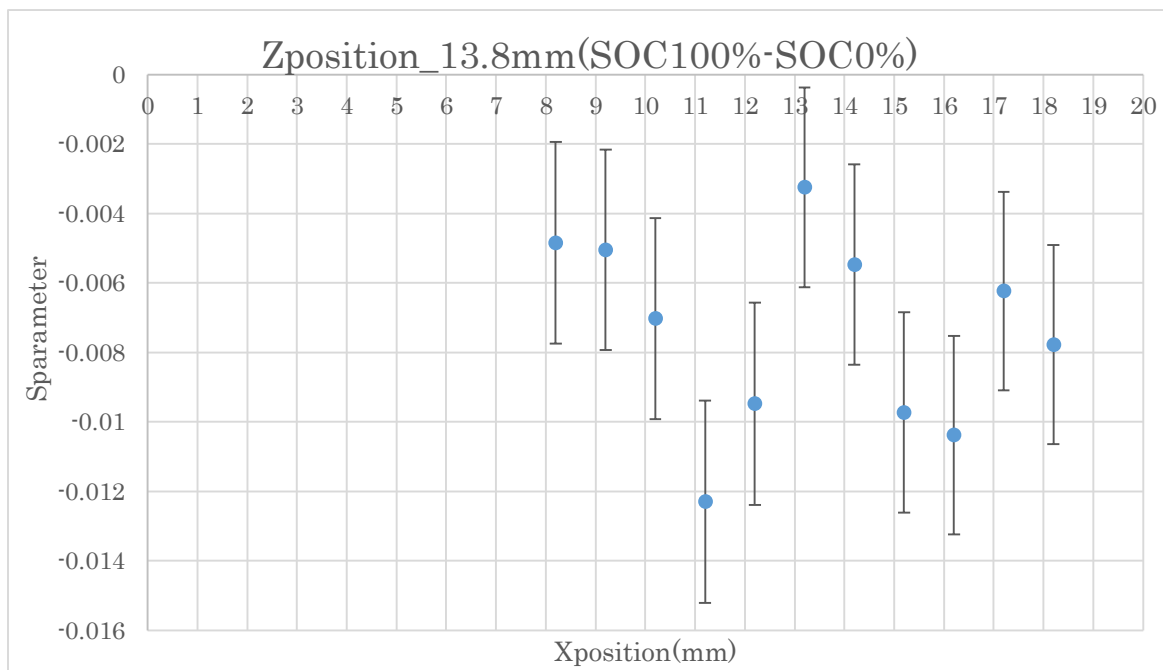


Fig.4-27 S-parameter の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)_Z 位置 13.8mm

次に第3章 3-3 実験方法より Fig3-3-6, Fig3-3-7 の測定位置における SOC0% と SOC100%の正極部分の測定結果を示す。

Fig.4-28 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.5mm におけるコンプトン散乱 X 線強度を表し Fig.4-29 は、Fig.4-28 におけるコンプトン散乱 X 線強度の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。また Fig.4-30 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.8mm におけるコンプトン散乱 X 線強度を表し Fig.4-31 は、Fig.4-30 におけるコンプトン散乱 X 線強度の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。Fig.4-29 を考察する。SOC0%から SOC100%になる過程において、コンプトン散乱 X 線強度が大きくなる場所と小さくなる場所があることが分かる。また、Fig.4-31 については SOC0%から SOC100%になる過程において、1 点を除いてコンプトン散乱 X 線強度がどの場所においても大きくなっている。しかし、試料内における入射 X 線減衰率の変化による影響を受けるためコンプトン散乱 X 線強度は Li 濃度と関連づけるのは難しい。すなわち、コンプトン散乱 X 線強度では Li イオン二次電池の正極における正しい反応の様子を見る事はできないと言える。

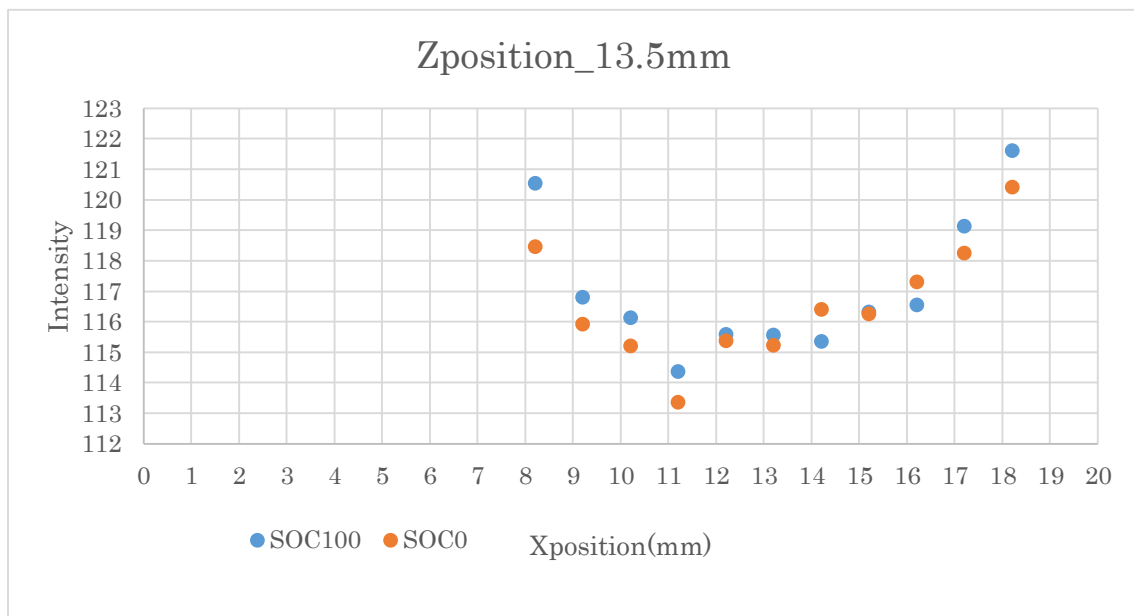


Fig.4-28 コンプトン散乱 X 線強度(正極部分)_Z 位置 13.5mm

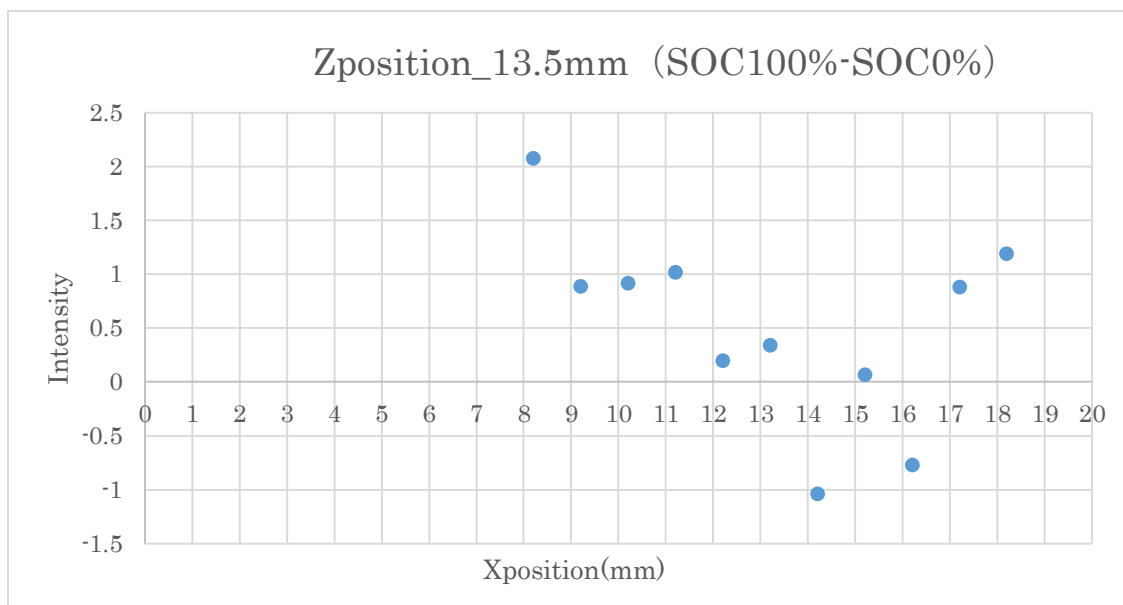


Fig.4-29 コンプトン散乱 X 線強度の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)

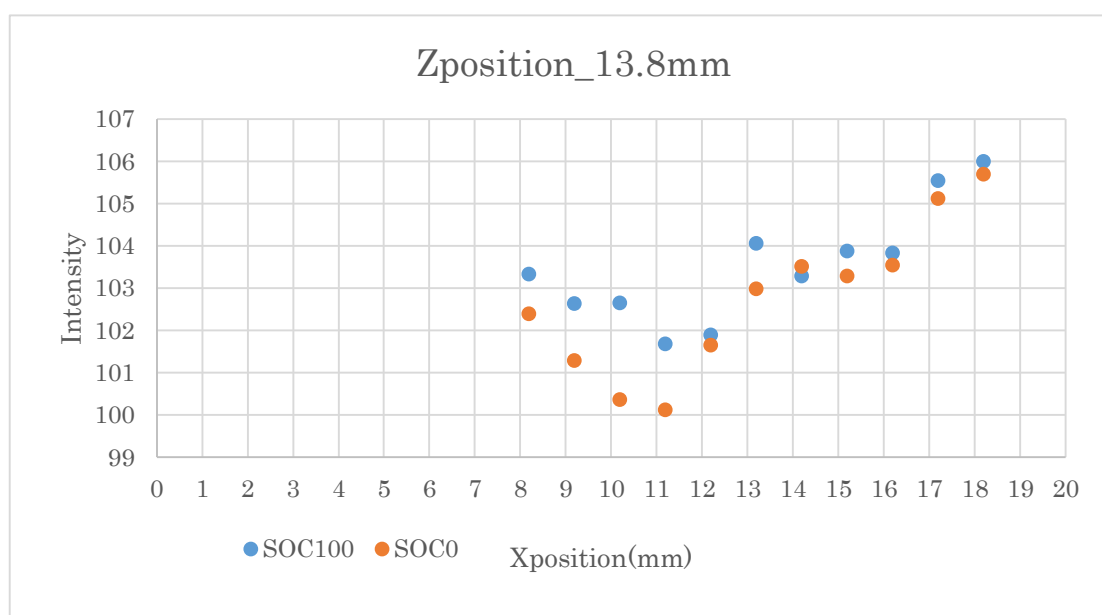


Fig.4-30 コンプトン散乱 X 線強度(正極部分)_Z 位置 13.8mm

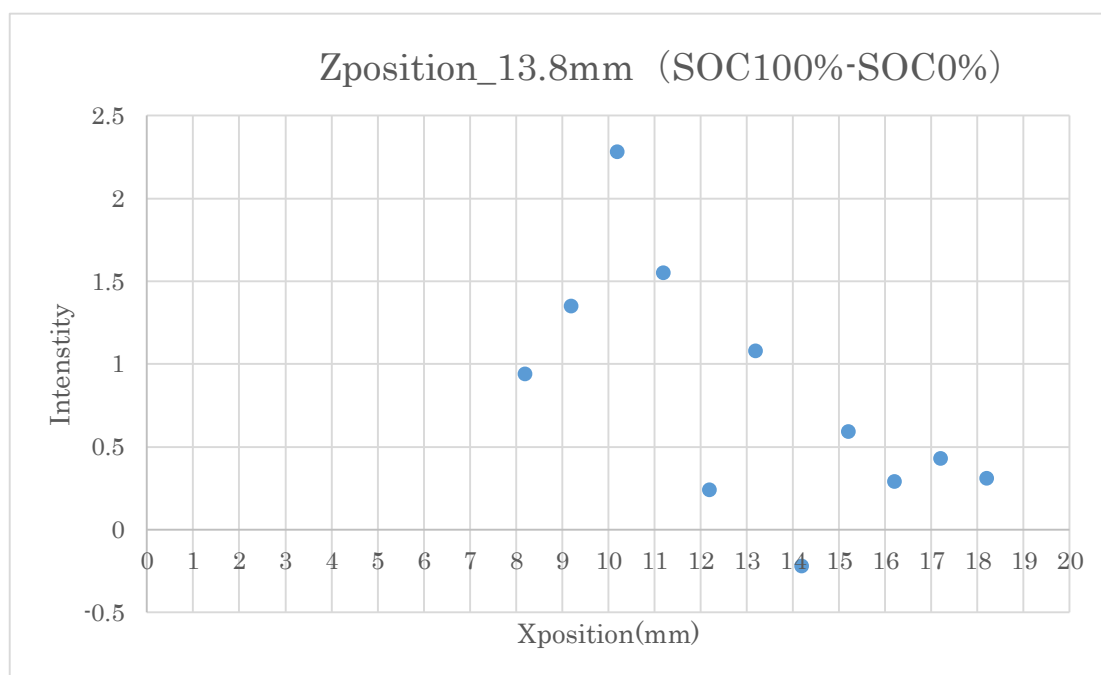


Fig.4-31 コンプトン散乱 X 線強度の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)

次に、これらについて **Sparameter** 解析を用いて Li イオン二次電池の正極における反応の様子を見る。Fig.4-32 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.5mm における **Sparameter** を表し Fig.4-33 は、Fig.4-32 における **Sparameter** の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。また、Fig.4-34 は、SOC0%と SOC100%の正極部分において Z 方向の位置が 13.8mm における **Sparameter** を表し Fig.4-35 は、Fig.4-34 における **Sparameter** の SOC100%から SOC0%を引いた変化分を表している。Fig.4-33 を考察する。SOC0%から SOC100%になる過程において、1 点を除いて **Sparameter** の値はどの場所も小さくなる。また、Fig.4-35 については SOC0%から SOC100%になる過程において、どの場所においても **Sparameter** の値は小さくなる。

Li イオン二次電池の反応について、SOC0%から SOC100%になる充電過程において、正極の Li イオンは少なくなる。また **Sparameter** について、**Sparameter** の値が大きくなると Li 濃度も大きくなるといった、**Sparameter** と Li 濃度には線形関係がある。

そのため、**Sparameter** 解析によって Li イオン二次電池の正極における正しい反応の様子を見る事ができると言える。

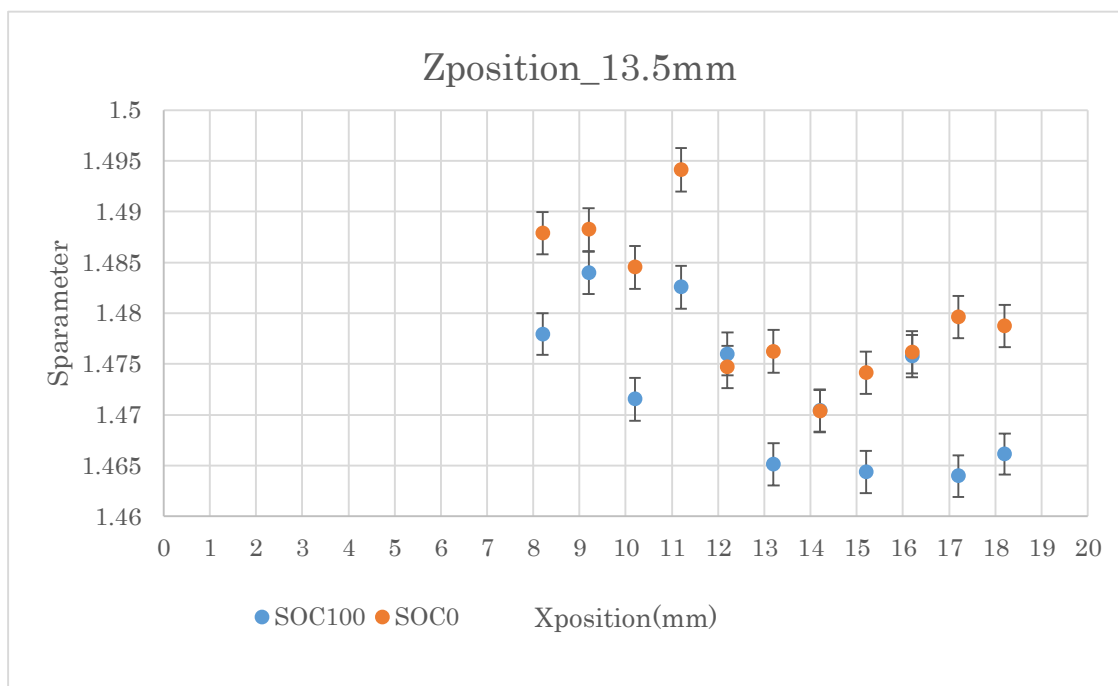


Fig.4-32 S-parameter(正極部分)_Z 位置 13.5mm

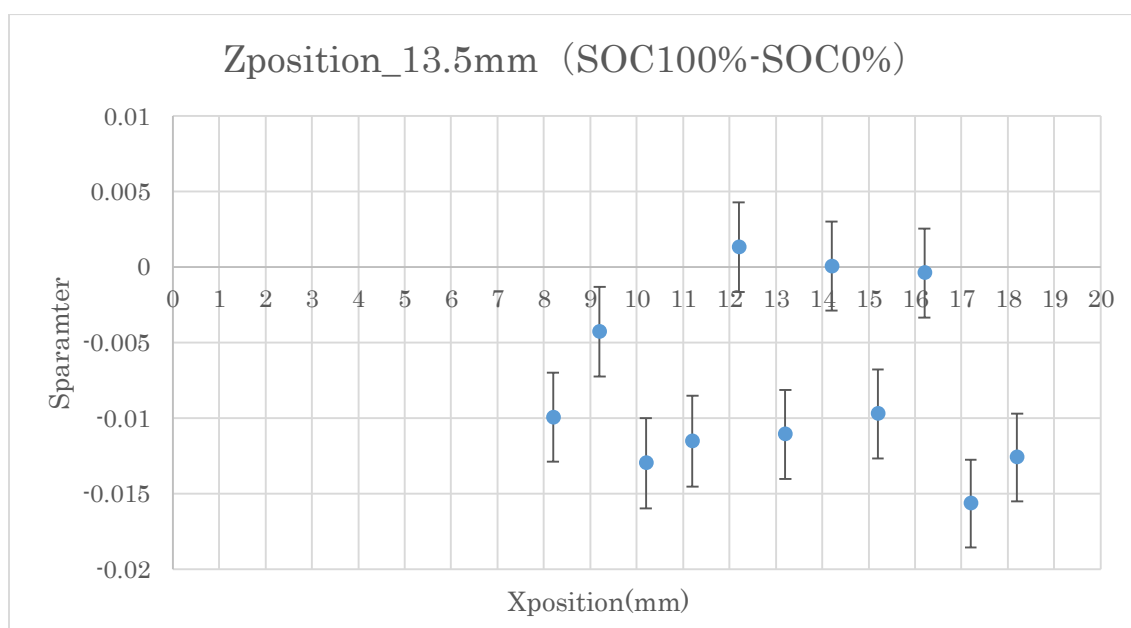


Fig.4-33 S-parameter の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)_Z 位置 13.5mm

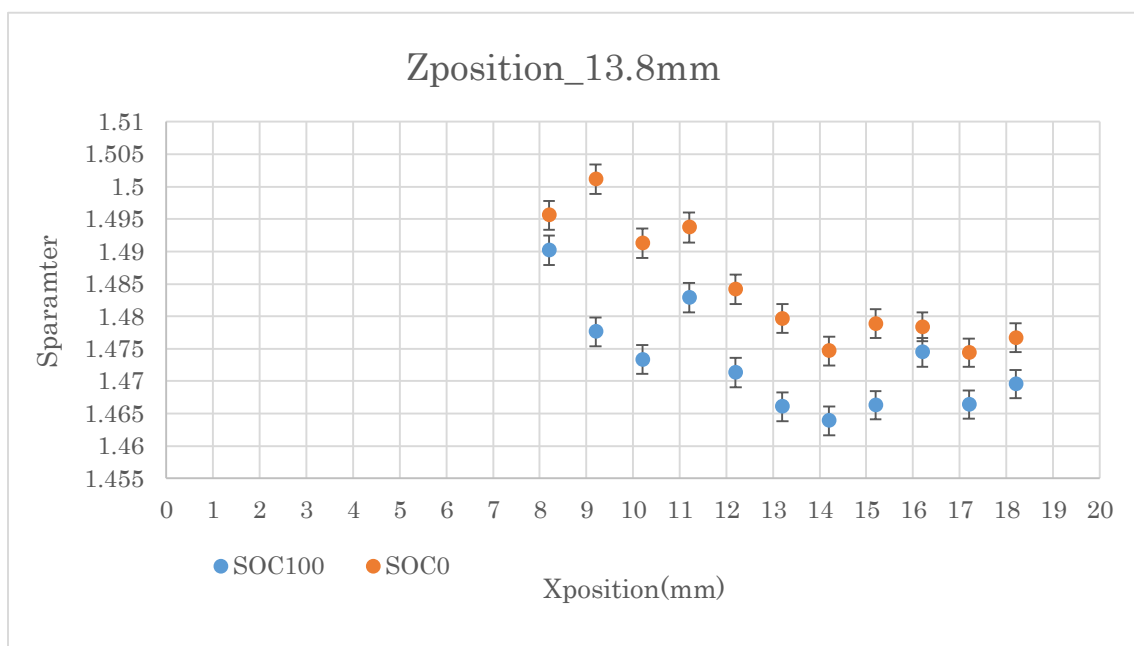


Fig.4-34 S-parameter(正極部分)_Z 位置 13.8mm

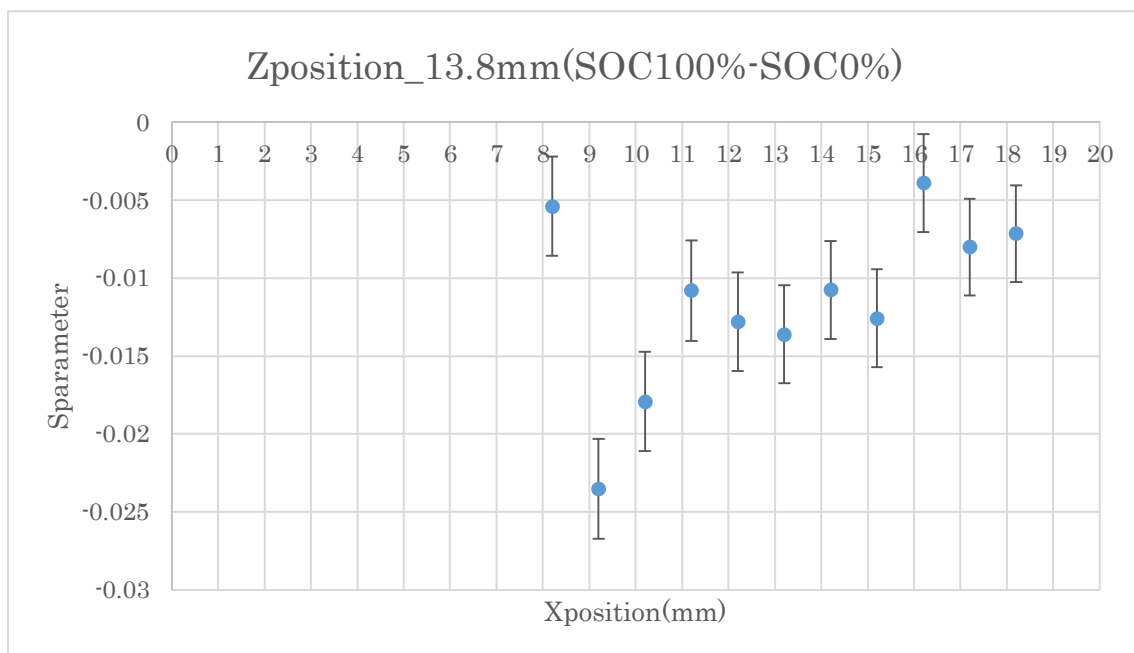


Fig.4-35 S-parameter の差分(正極部分 SOC100%-SOC0%)_Z 位置 13.8mm

負極部分について考察する。Fig.4-17-2、Fig.4-19-2 に Fig.4-17(SOC0%)、Fig.4-19(SOC100%)から見られるセパレーター界面を表示した。SOC100%の Sparameter の値から SOC0%の Sparameter の値を引いたとき変化量が 0 になる点をセパレーター界面とした。Fig.4-17-2、Fig.4-19-2 から、SOC0%から SOC100%になる過程において、セパレーターが正極側に押されている様子が見られる。

同様に Fig.4-13、Fig.4-15 より、SOC0%から SOC100%になる過程において、セパレーターが正極側に押されている様子が見られる。また、SOC0%から SOC100%になる過程において、Sparameter の値が大きくなるため Li 量が大きくなった様子が見られる。これは、リチウムイオン電池の負極における充電過程において正しい反応の様子である。

Fig.4-36 は、SOC0%から SOC100%になる過程における Sparameter の変化量を図示したものである。X 軸に X 方向の位置(mm)、Y 軸に Z 方向の位置(mm)、Z 軸に Sparameter を表した。尚この図は、Fig.4-13 SOC0%におけるセパレーター界面を基準に Fig.4-15 SOC100%における Sparameter の図面を Z 軸の Z 位置をプラス方向に 1 点分(0.05 mm)ずらし、セパレーター界面を一致させ引き算し Sparameter の変化量を見た。これは SOC0%から SOC100%になる過程において、セパレーターが正極側に押されている様子が見られたことから、このような処理をした。

Fig.4-36 は、SOC0%から SOC100%になる過程において、負極全体において Sparameter の値が大きくなっているため Li 量が大きくなった様子が見られる。また、場所によって Li 量の多い所と少ない所が存在する。

Fig.4-37 から Fig.4-47 までは、Fig.4-36 における X の位置を固定し、1 次元で Sparameter を表した図面である。これらの図からも、どの場所においても SOC0%から SOC100%になる過程で Sparameter の値が大きくなるため、リチウムイオン電池の負極における充電過程においての正しい反応の様子を見る事ができる。

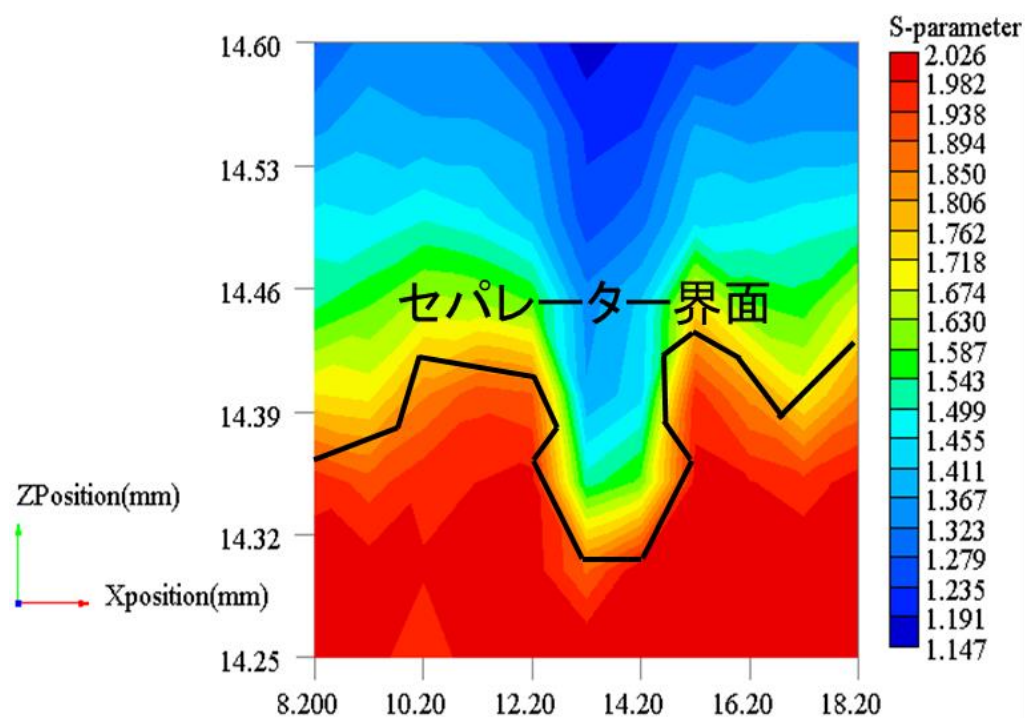


Fig.4-17-2 SOC0%の Sparameter (負極部分)

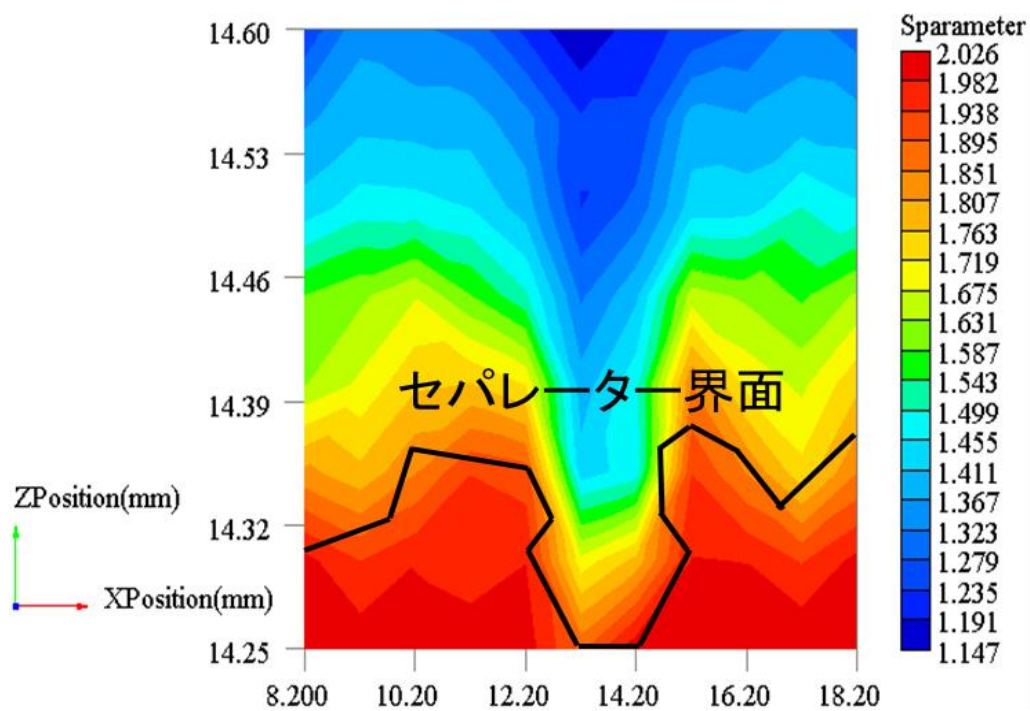


Fig.4-19-2 SOC100%の Sparameter (負極部分)

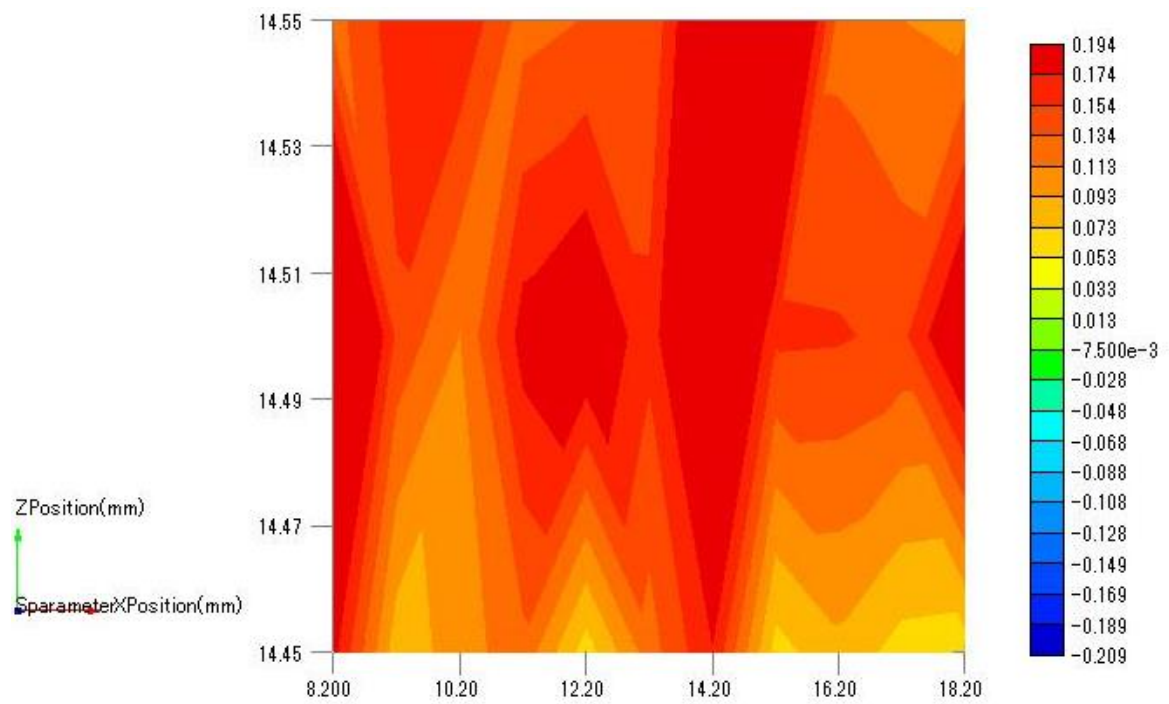


Fig.4-36 Sparameter の変化量(SOC100%-SOC0%)

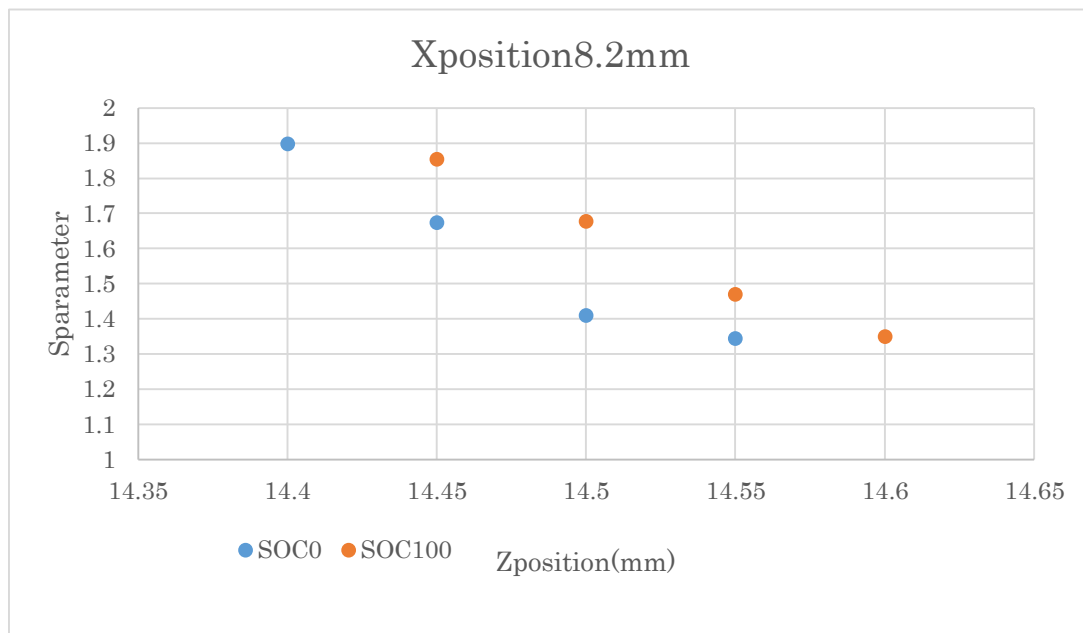


Fig.4-37 X 位置 8.2mm における Sparameter

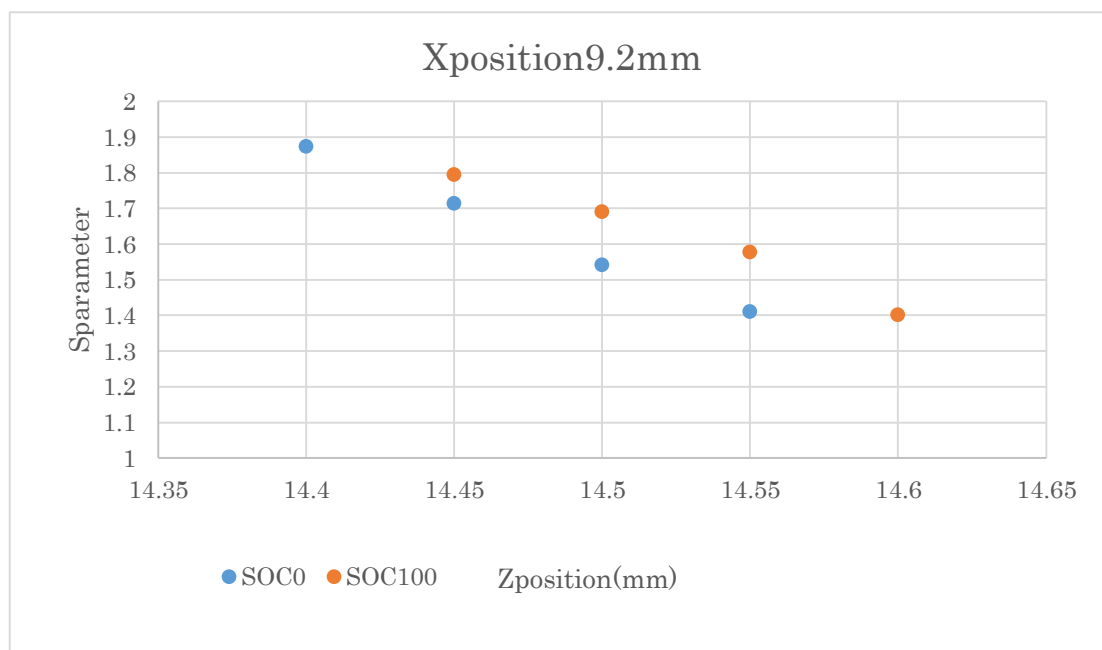


Fig.4-38 X 位置 9.2mm における Sparameter

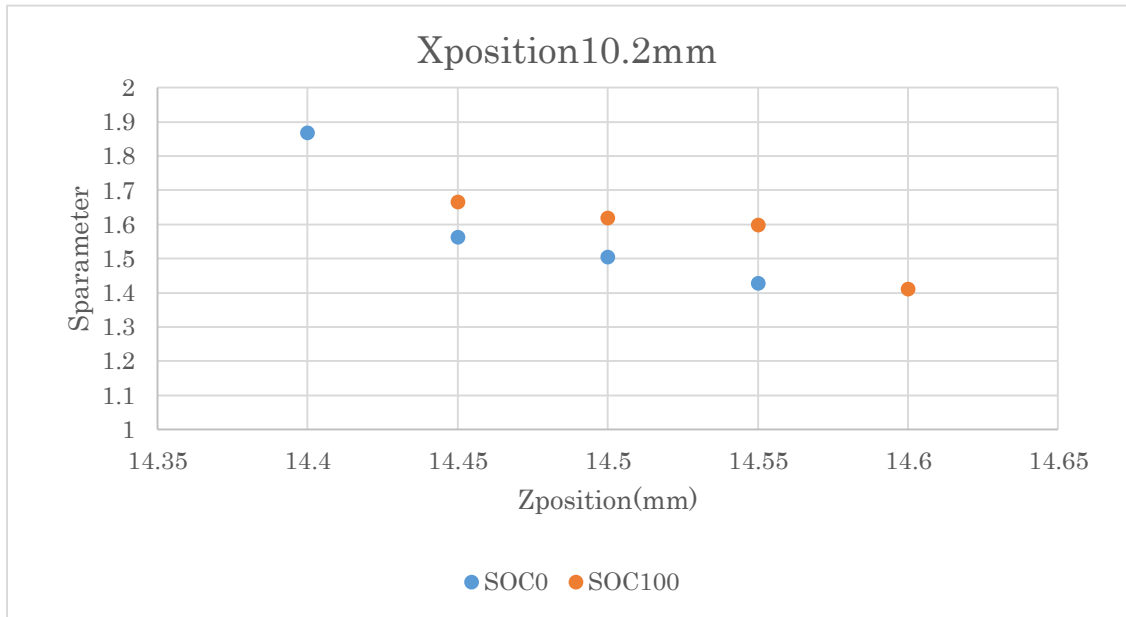


Fig.4-39 X 位置 10.2mm における Sparameter

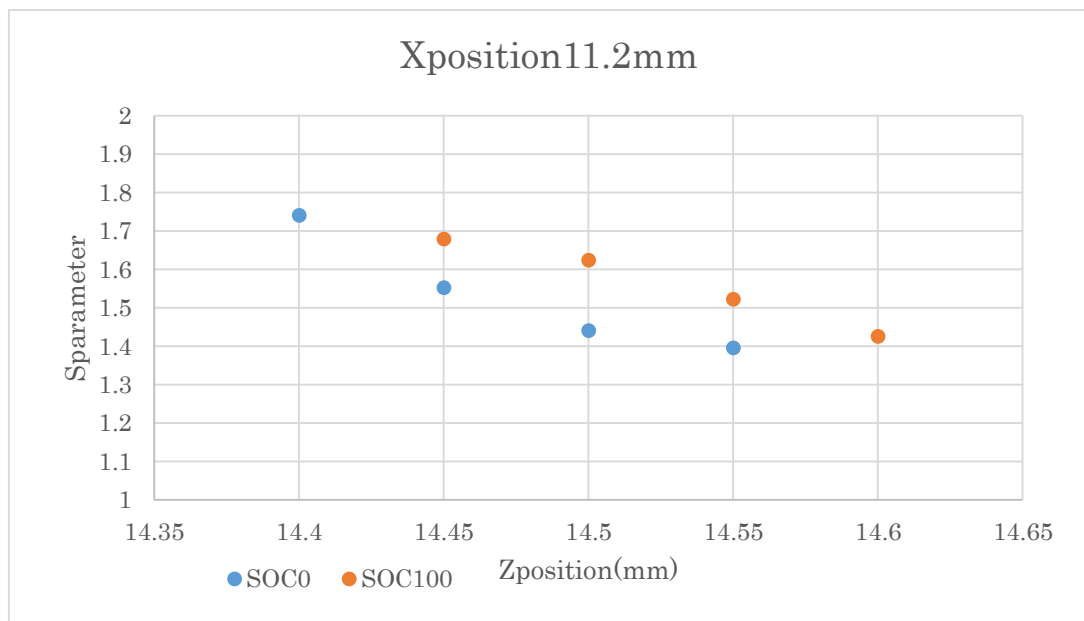


Fig.4-40 X 位置 11.2mm における Sparameter

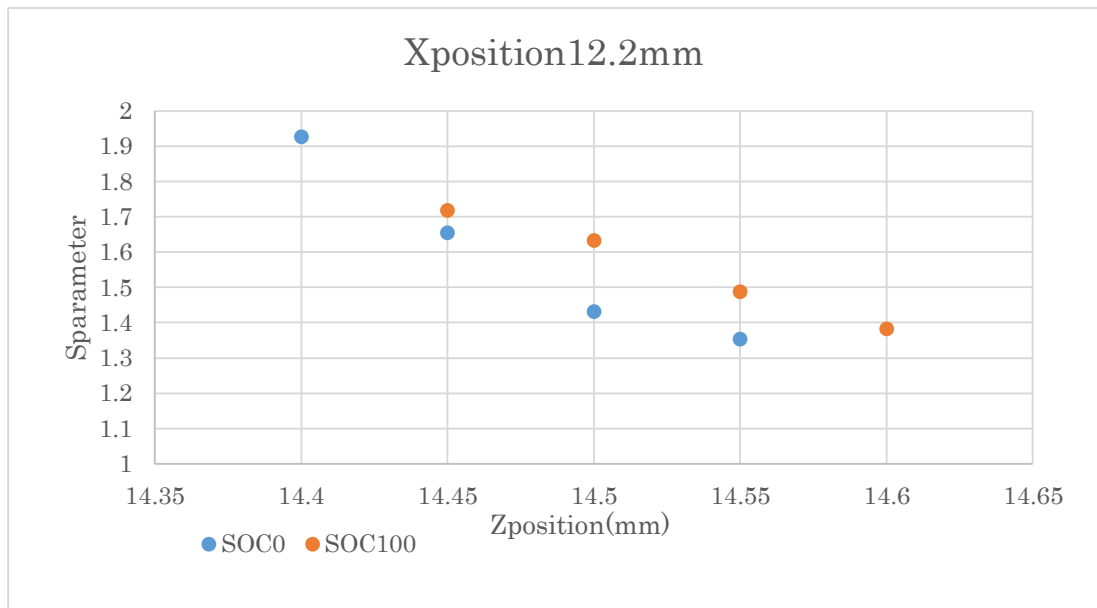


Fig.4-41 X 位置 12.2mm における Sparameter

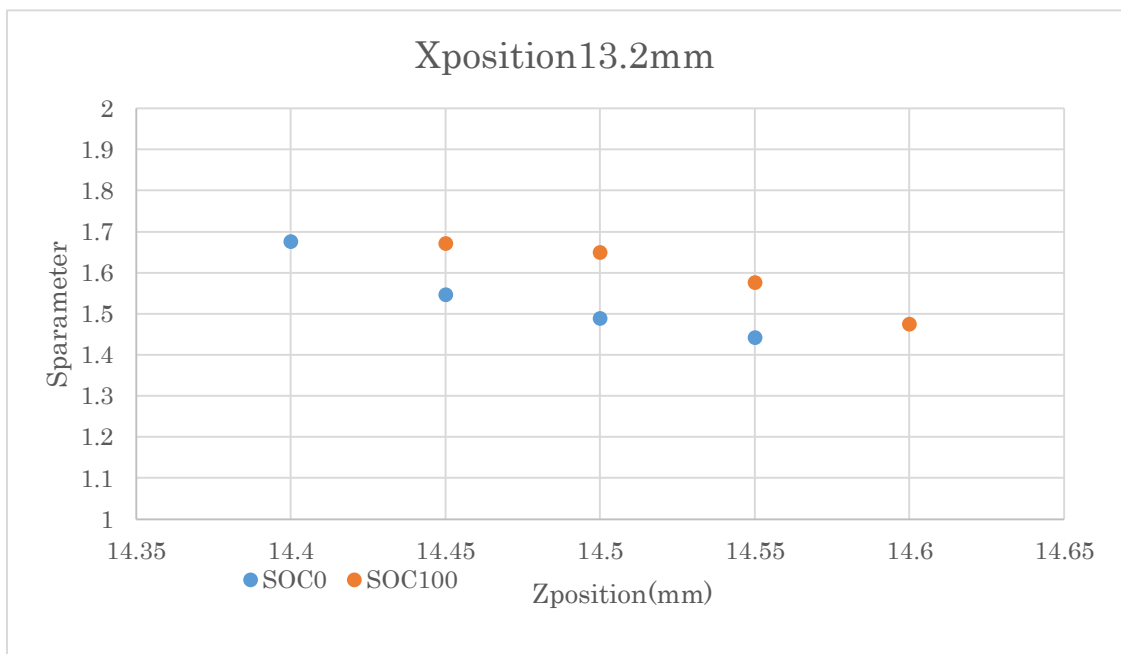


Fig.4-42 X 位置 13.2mm における Sparameter

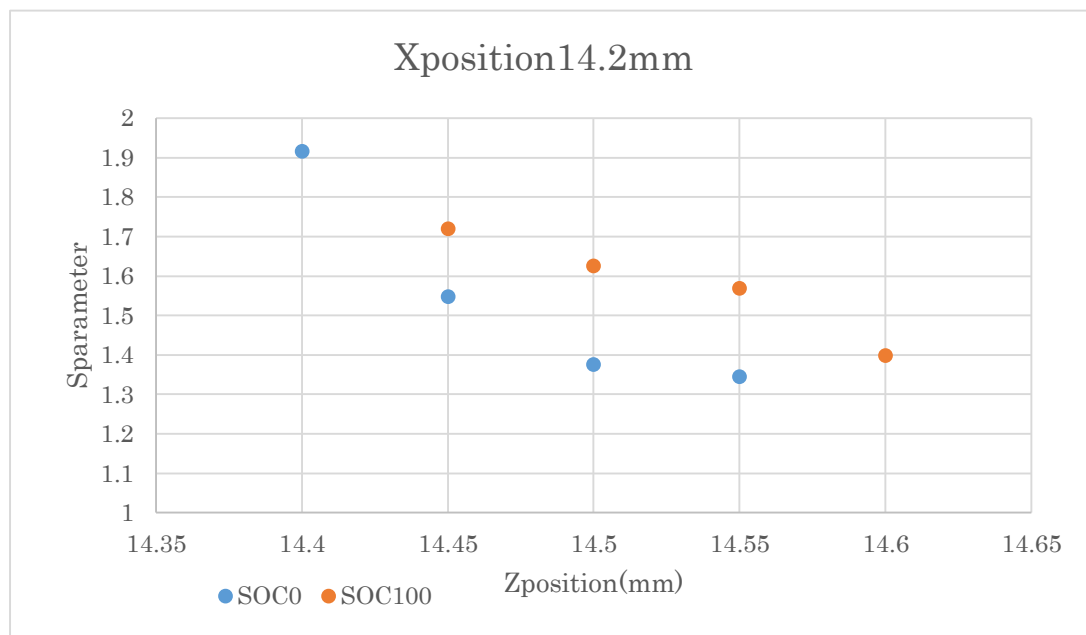


Fig.4-43 X 位置 14.2mm における Sparameter

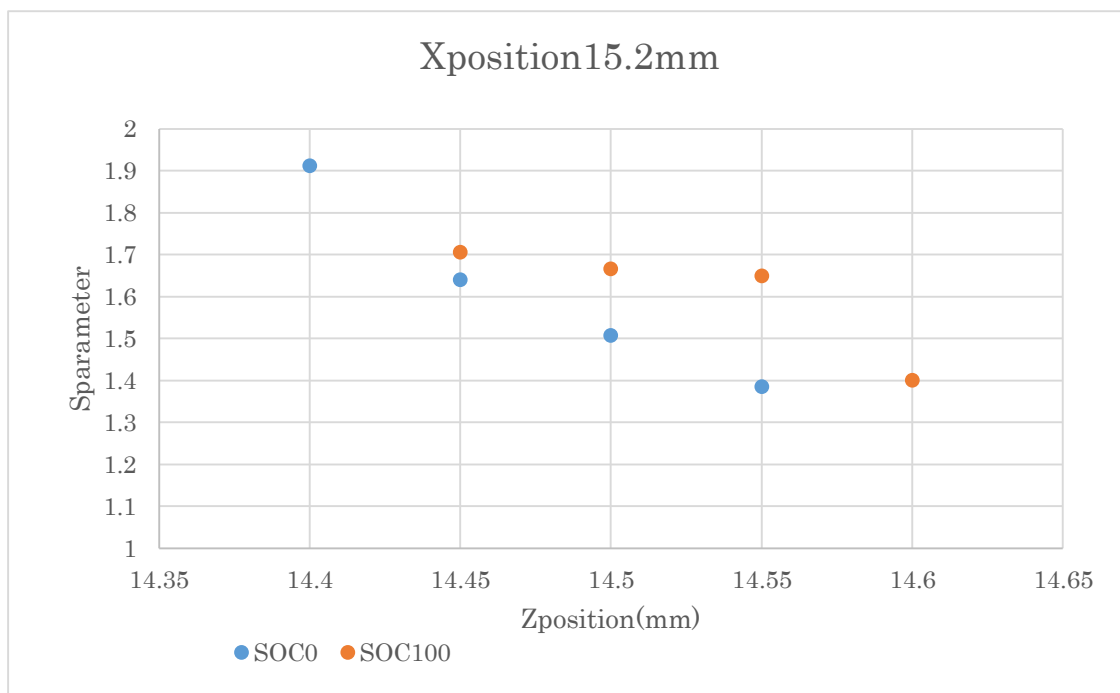


Fig.4-44 X 位置 15.2mm における Sparameter

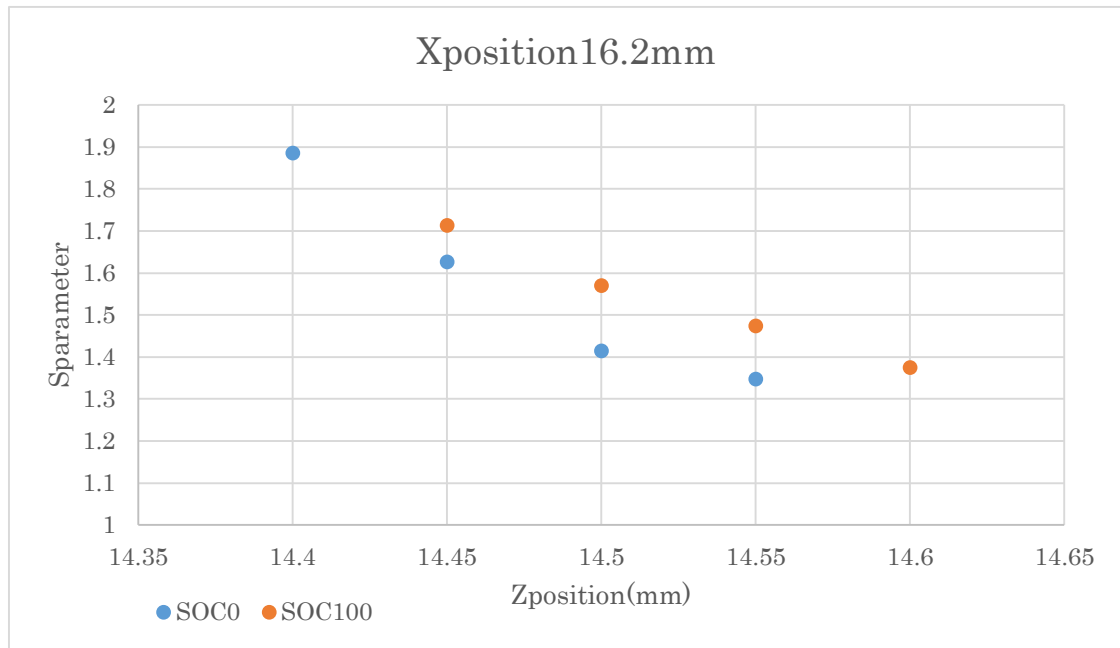


Fig.4-45 X 位置 16.2mm における Sparameter

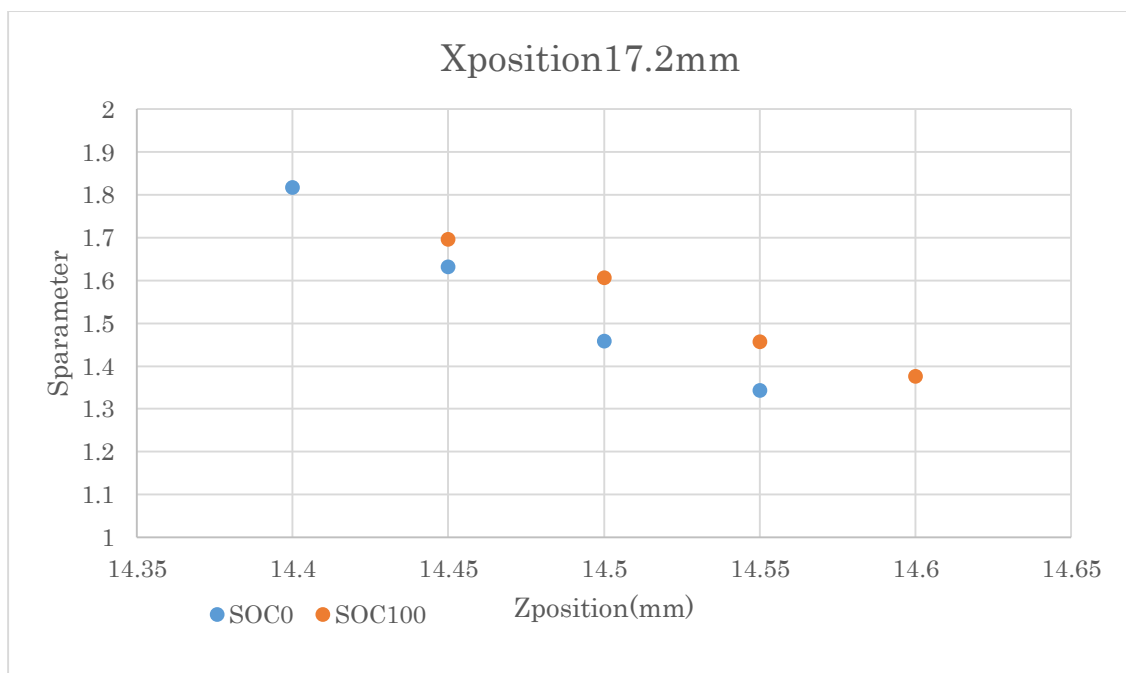


Fig.4-46 X 位置 17.2mm における Sparameter

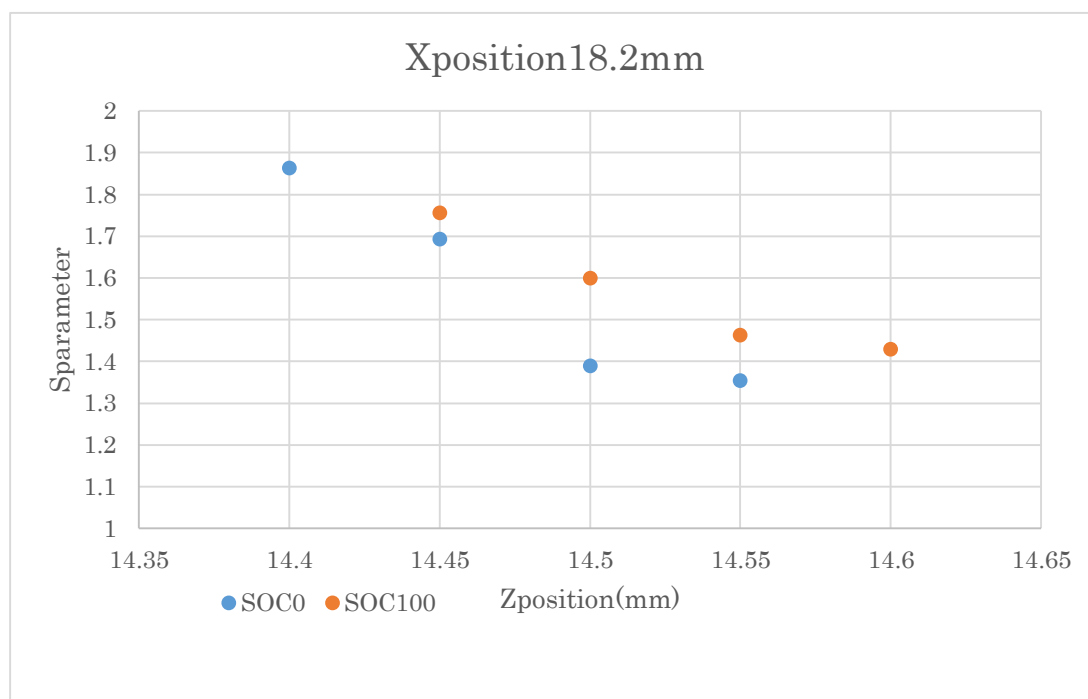


Fig.4-47 X 位置 18.2mm における Sparameter

また、Fig.4-17 ,Fig.4-19 より、SOC0%から SOC100%になる過程において、セパレーターが正極側に押されている様子が見られる。また、SOC0%から SOC100%になる過程において、Sparameter の値が大きくなるため Li 量が大きくなった様子が見られる。これは、リチウムイオン電池の負極における充電過程において正しい反応の様子である。

Fig.4-48 は、SOC0%から SOC100%になる過程における Sparameter の変化量を図示したものである。X軸にX方向の位置(mm)、Y軸にZ方向の位置(mm)、Z軸に Sparameter を表した。尚この図は、Fig.4-17 SOC0%におけるセパレーター界面を基準に Fig.4-19 SOC100%における Sparameter の図面を Z 軸の Z 位置をプラス方向に 1 点(0.05 mm)ずらし、セパレーター界面を一致させ引き算し Sparameter の変化量を見た。これは SOC0%から SOC100%になる過程において、セパレーターが正極側に押されている様子が見られたことから、このような処理をした。

Fig.4-48 は、SOC0%から SOC100%になる過程において、負極全体において Sparameter の値が大きくなっているため Li 量が大きくなった様子が見られる。また、場所によって Li 量の多い場所と少ない場所が存在する。

Fig.4-49 から Fig.4-59 までは、Fig.4-36 における X の位置を固定し、1 次元で Sparameter を表した図面である。これらの図からも、どの場所においても SOC0%から SOC100%になる過程で Sparameter の値が大きくなるため、リチウムイオン電池の負極における充電過程においての正しい反応の様子を見る事ができる。

Fig.4-36 と Fig.4-48 について比較し考察する。Fig.4-48 においては場所によって Li 量の多い所と少ない所が存在したが、Fig.4-36 においては、Li 量の多い所が大半を占め、反応のばらつきが少ないように見える。これらのことからコイン型リチウムイオン二次電池(VL2020)は、負極部分において場所によって反応にばらつきがある事が言える。

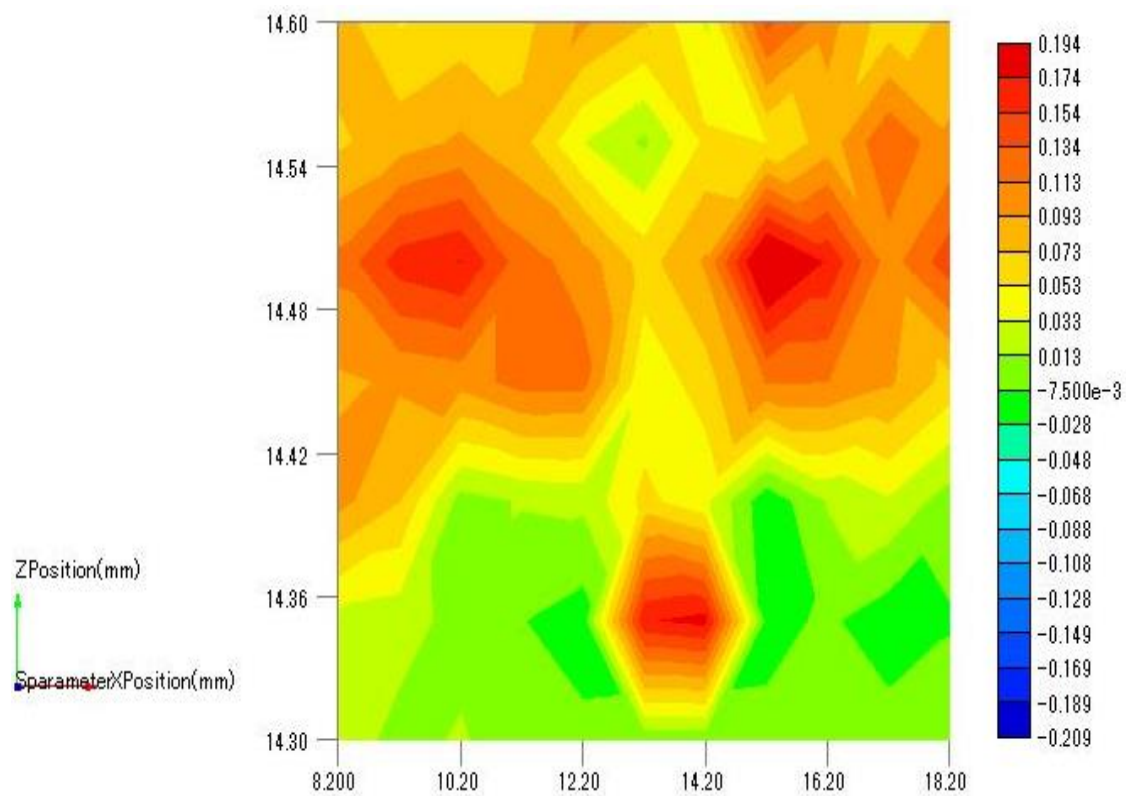


Fig.4-48 Sparameter の変化量(SOC100%-SOC0%)

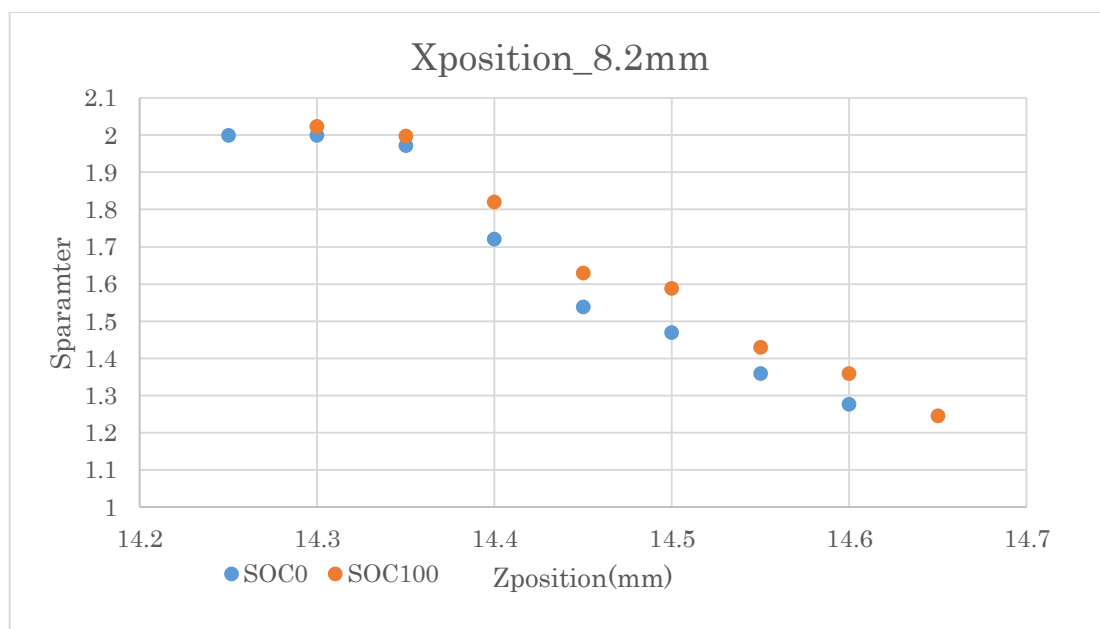


Fig.4-49 X 位置 8.2mm における Sparameter

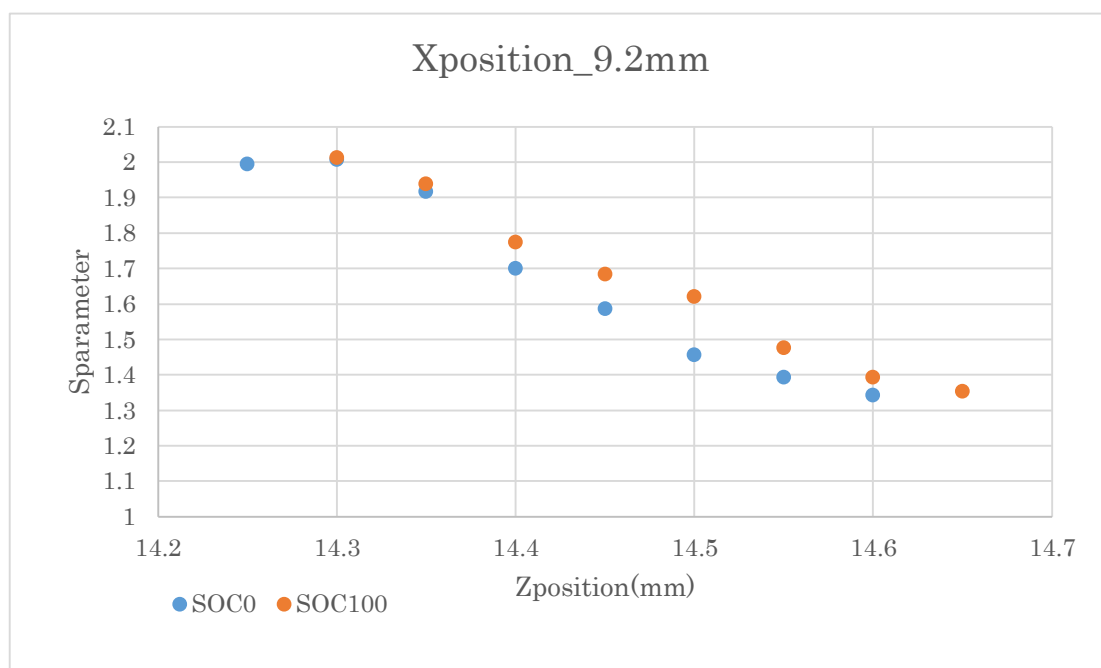


Fig.4-50 X 位置 9.2mm における Sparameter

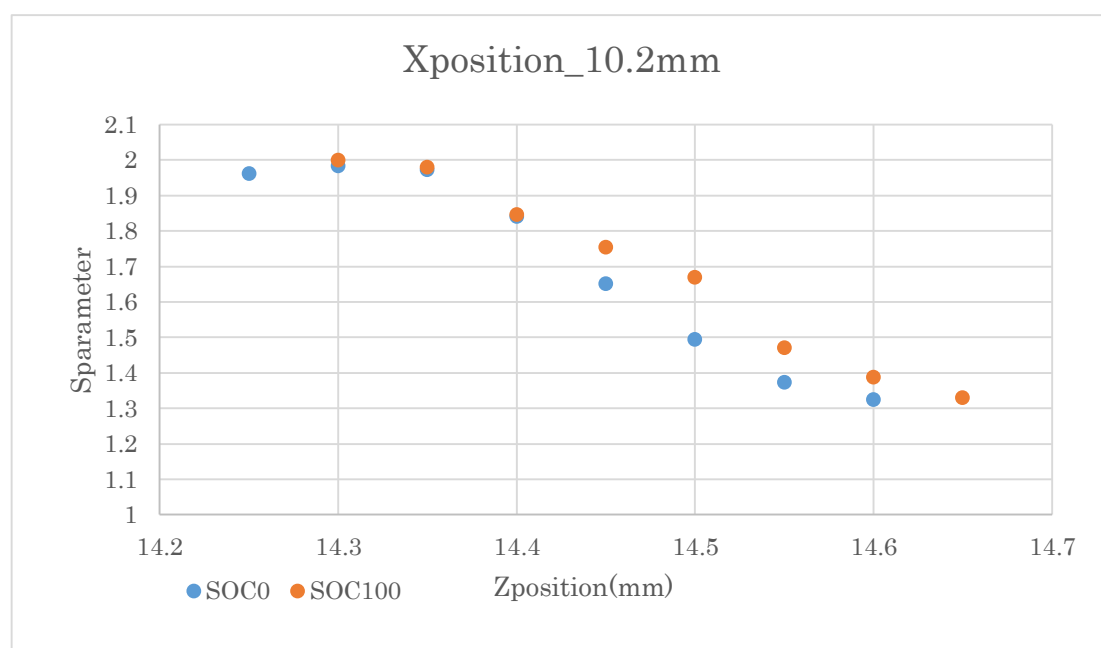


Fig.4-51 X 位置 10.2mm における Sparameter

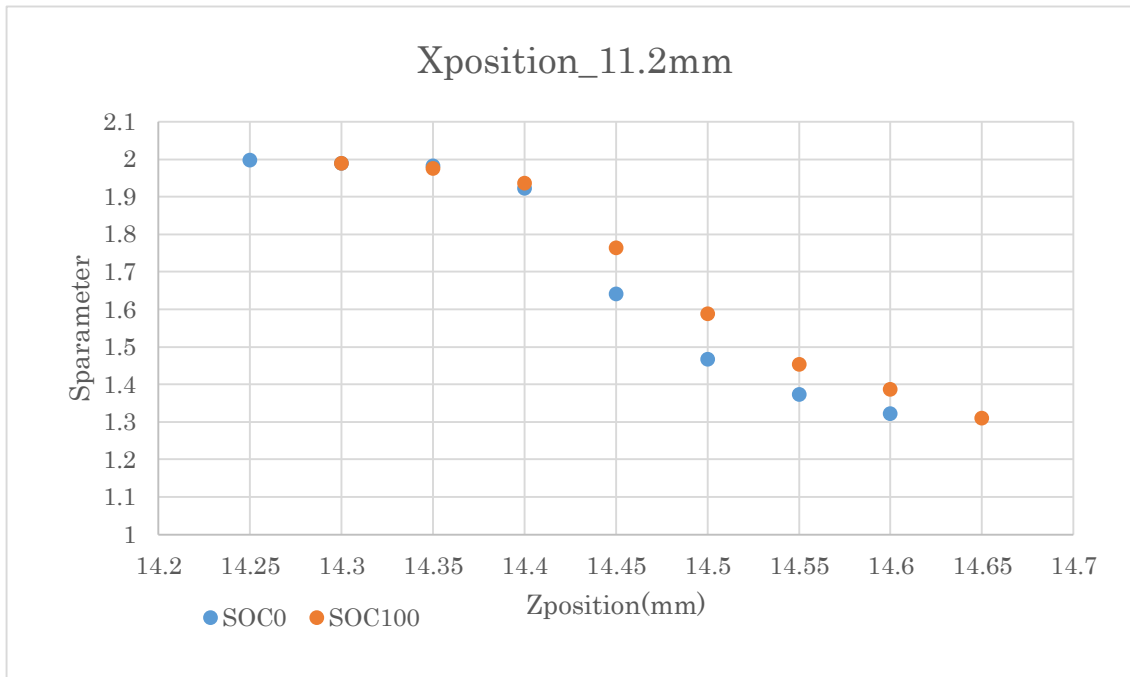


Fig.4-52 X 位置 11.2mm における Sparameter

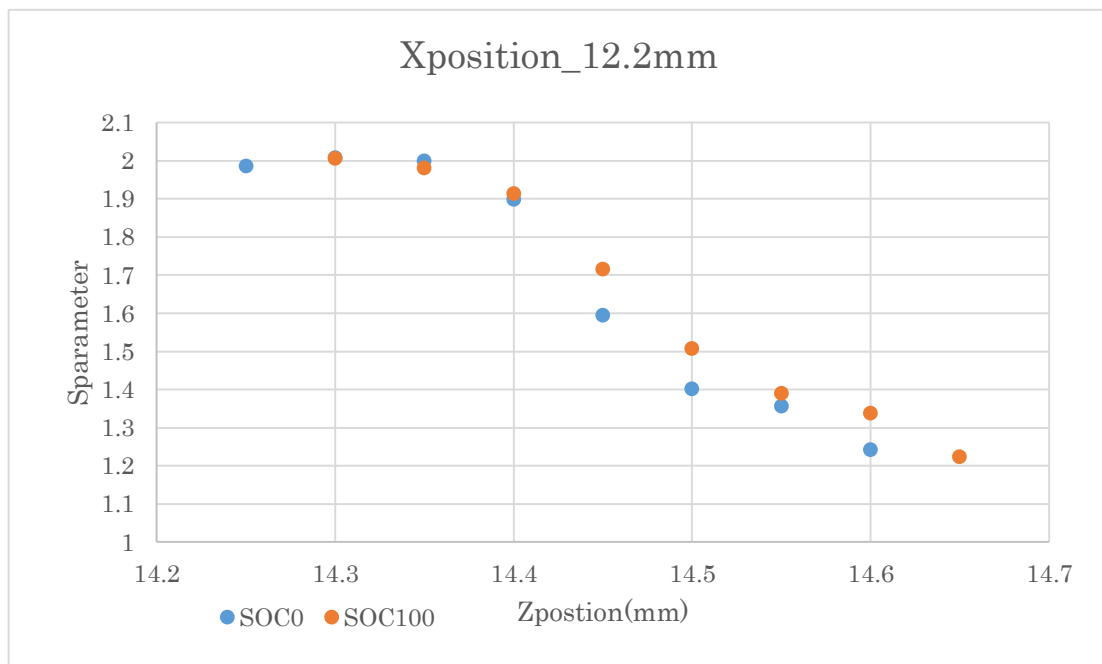


Fig.4-53 X 位置 12.2mm における Sparameter

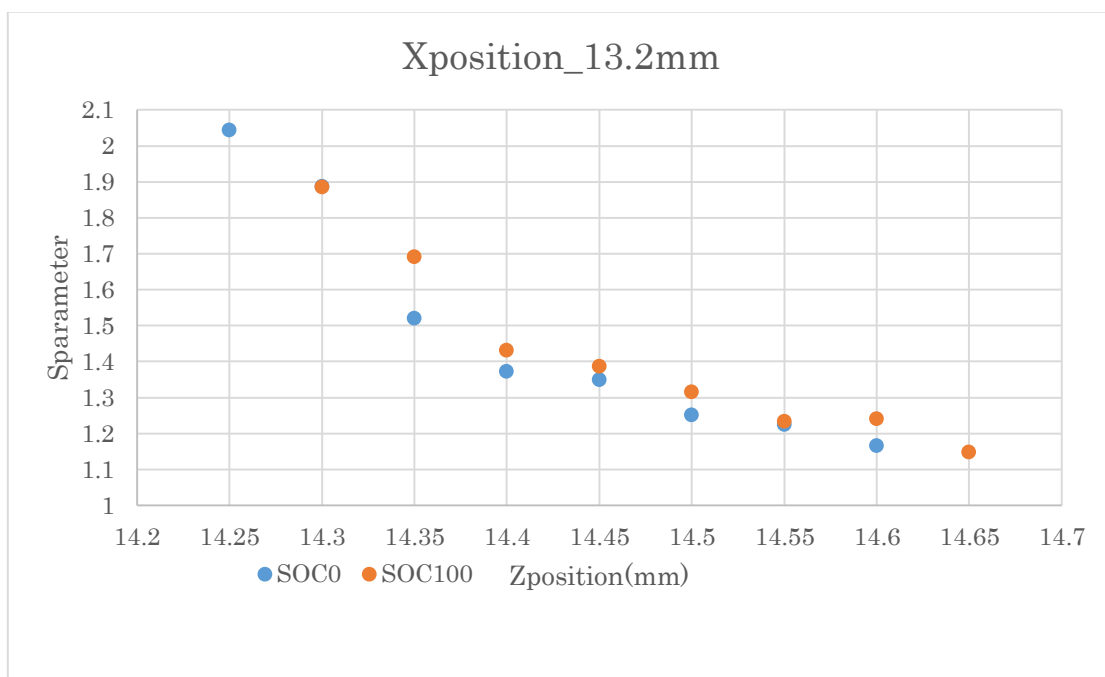


Fig.4-54 X 位置 13.2mm における Sparameter

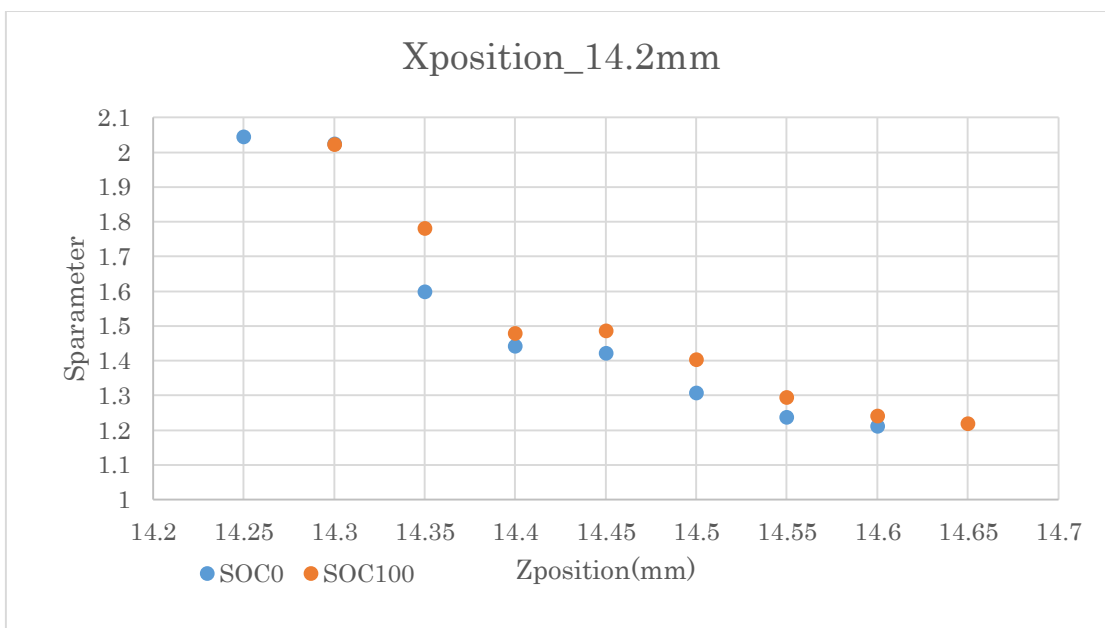


Fig.4-55 X 位置 14.2mm における Sparameter

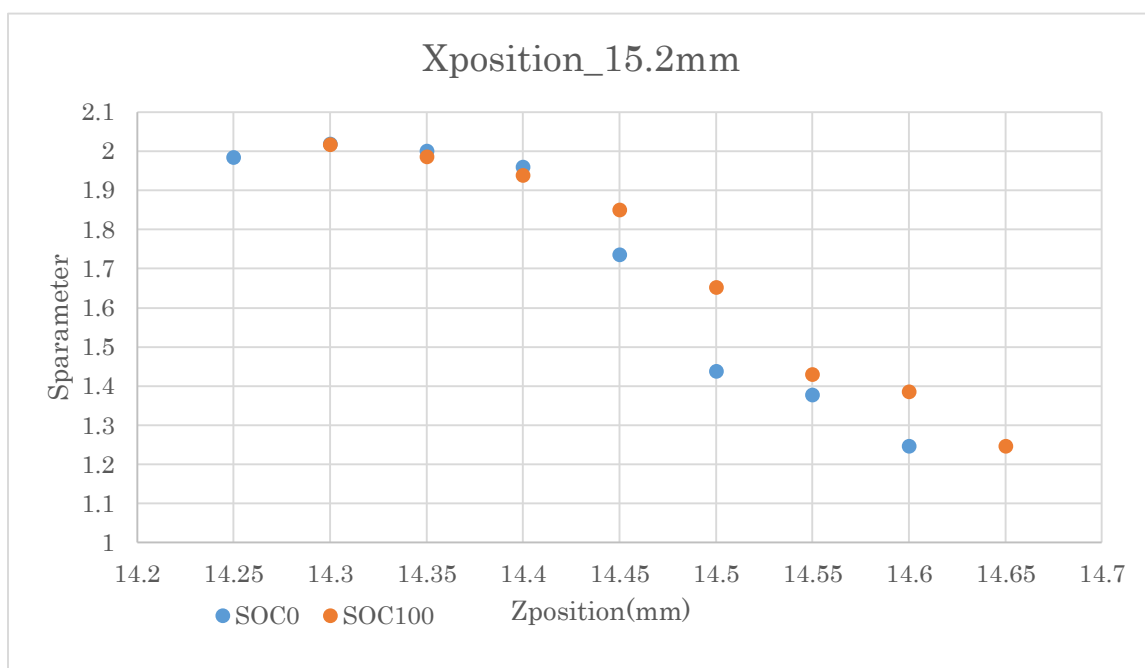


Fig.4-56 X 位置 15.2mm における Sparameter

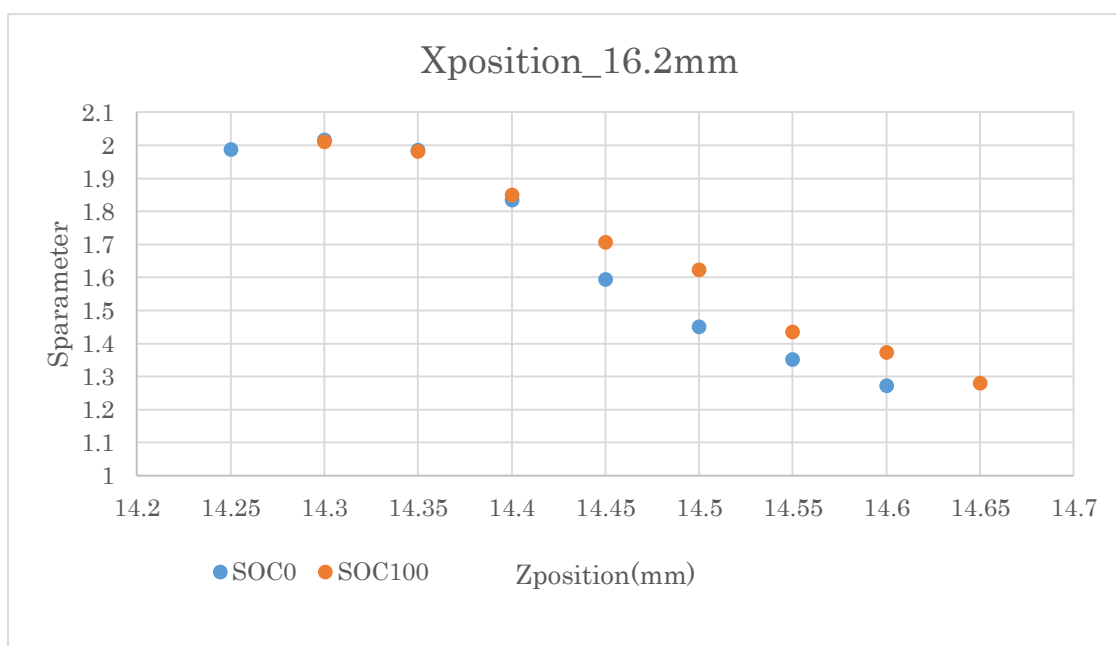


Fig.4-57 X 位置 16.2mm における Sparameter

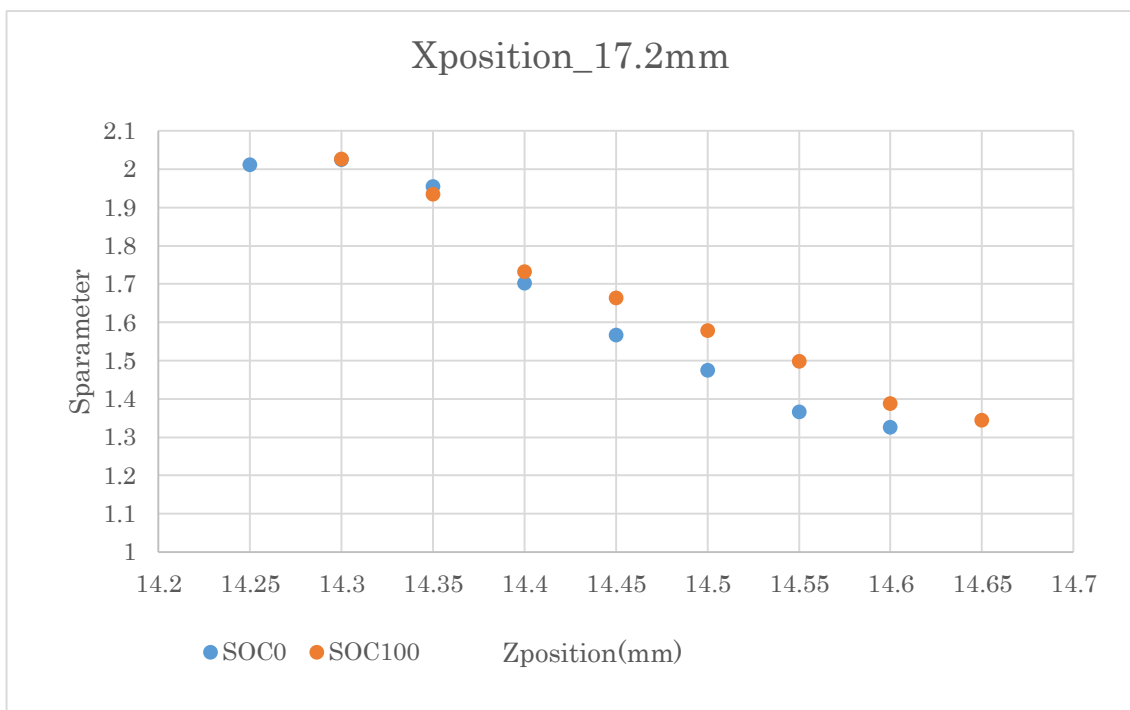


Fig.4-58 X 位置 17.2mm における Sparameter

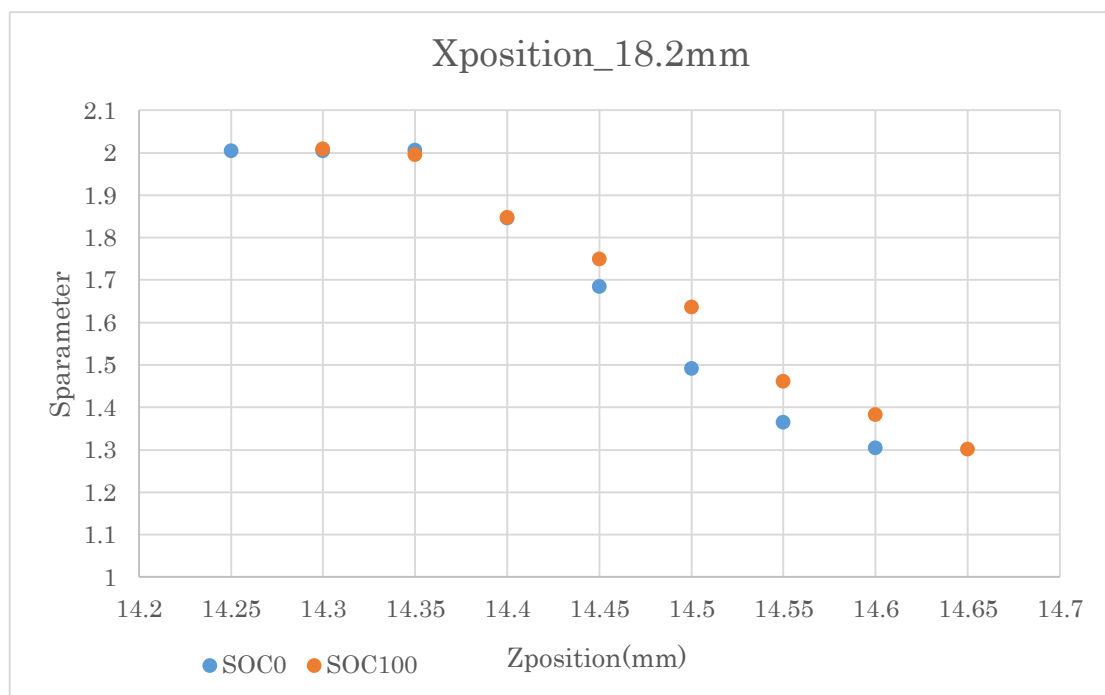


Fig.4-59 X 位置 18.2mm における Sparameter

第 5 章結論

Sparameter で Li イオンの反応分布を観測する手法を開発した。また、この手法を市販のコイン型リチウムイオン二次電池(VL2020)に適用したところ、負極は **Sparameter** 解析において Li イオンの反応分布を可視化することができた。また、正極においても **Sparameter** 解析で Li イオンの反応分布を可視化することが出来た。またこれらの結果から、正極と負極いずれにも Li の反応分布にばらつきがある事が分かった。

参考文献

- [1]NEDO 二次電池ロードマップ 2013
(www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf)
- [2]M Itou et al., J. Synchrotron Rad., **22** (2015) 161.
- [3]伊藤文武、櫻井浩：まてりあ「解説」別刷、33 1994.
- [4]坂井信彦：応用物理、61 1992 226.
- [5]坂井信彦：マック・サイエンス技報、4(1990) Dec
- [6]櫻井浩：群馬大学工学研究科博士学位論文、平成 5 年 3 月.
- [7]MALCOM J.COPER,PETER E.MIJNAREND NOBUHIRO SHIOTANI
NOBUHIKO SAKAI ARUN BANSIL : X-RAY COMPTON SCATTERING
- [8]WINFRIED SCHÜLKE : Electron Dynamics by Inelastic X-Ray
Scattering

謝辞

本研究の実験、解析を進める上で大変多くの御指導と御鞭撻を賜り、また、本論文において始終適切なご指導を頂きました、群馬大学工学部櫻井浩教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、始終適切な御指導と御鞭撻を賜りました、群馬大学鈴木宏輔助教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、多くの御指導と御鞭撻を賜りました群馬大学工学部伊藤正久教授、古澤伸一准教授に心より感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

本研究について、多くの有益な助言と御指導を頂きました尾池弘美技官、加藤忠研究員、星和志研究員に深く感謝いたします。

実験を行った SPring-8 BL08W の担当者である伊藤真義先生と櫻井吉晴先生には大変多くの御協力と御助言を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

最後に、日頃より多くの御協力と激励を頂きました群馬大学工学部櫻井浩研究室、伊藤正久研究室、古澤伸一研究室、後藤民浩研究室の皆様我心から御礼申し上げます。

平成 28 年 3 月 4 日
群馬大学 理工学府 理工学専攻
電子情報・数理教育プログラム
櫻井研究室
修士 2 年 石川 泰己